# BEITRAG ZUR KENNTNIS DER FORMAZANE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Joachim von Lamprecht

aus

Felm/Deutschland

1967

Johannes Krause
Reprint
Freiburg i/Br. 1968

# BEITRAG ZUR KENNTNIS DER FORMAZANE

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Joachim von Lamprecht

aus

Felm/Deutschland

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

R. Wizinger

H. Balli

und H. Huber

Dekan

Basel, den 25. 6. 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsangabe

Seite

Theoretischer Teil

I. Kapitel: Versuche zur Darstellung von Diformazanen. 1

II. Kapitel: Formazane mit der 3-Pyrenylgruppe in 1- oder 5-Stellung 41

III. Kapitel: Versuche zur Darstellung von Formazanen mit der 2-Chrysyl-gruppe in 1- oder 5-Stellung 60

iV. Kapitel: Formazane mit der (2-Methoxy-1-naphthyl-)-gruppe in 1- oder 5-Stellung. 71

Experimenteller Teil

I. 1.) Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon) 87

2.) Bis-(acetylglyoxylsäuremonoäthylester-phenylhydrazon) 88

3.) Kupplungsprodukt von 2.) mit diazotierter Anthranilsäure. 89

16.) Acetylglyoxylsäureäthylester-2-methoxyphenylhydrazon. 92

10.) Acetylglyoxylsäureäthylester-2-nitrophenylhydrazon. 90

21.) Kupplungsprodukt von 2.) 2-fach mit tetrazotiertem Benzidin 90

27.) Kupplungsprodukt von 2.) mit diazotiertem Anisidin in Pyridin. 94

28.) Kupplungsprodukt von 2.) mit diazotiertem Anilin in Pyridin. 95

30.) 1,1'-Di-o-carboxyphenyl-5,5'-biphenylen-3,3'-diformazyl-wasserstoff. 96

31.) o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril. 97

32.) 1,1'-Di-o-methoxyphenyl-5,5'-biphenylen-3,3'-dicyano-diformazan. 98

II. 33.) Cyanessigsäureester-3-pyrenylhydrazon. 99

35.) 1,5-Di-(pyrenyl-3)--3-phenylformazan. 100

36.) Kupplungsprodukt von 3-Pyrenyldiazoniumchlorid mit Benzaldehyd-phenylhydrazon. 101

37.) 1-(3-Pyrenyl)-3,5-diphenylformazan. 102

39.) 1-(3-Pyrenyl)-5-(2-methoxyphenyl-3-carboxyformazan. 103

Seite

40.) 1-(3-Pyrenyl)-5-(2-carboxyphenyl)-3-carboxyformazan. 104

41.) 1-(3-Pyrenyl)-5-phenyl-3-carboxy-formazan. 105

IV. 45.) 2-Methoxy-1-nitronaphthalin. 106

46.) 2-Methoxy-1-aminonaphthalinhydrochlorid. 106

48.) 1-(2-Methoxy-1-naphthyl)-3,5-Diphenylformazan. 108

51.) 1,5-Di-(2-Methoxy-1-naphthyl)-3-carboxy-formazan. 109

52.) 1-(2-Methoxy-1-naphthyl)-5-(2-methoxyphenyl)-3-cyano-formazan. 110

53.) 2-Nitrophenyl-azo-acetonitril. 111

+++ 54.) 1-(2-Methoxy-1-naphthyl)-5-(2-nitrophenyl)-formazylwasserstoff 112

Zusammenfassung 113

Literaturverzeichnis 114

Anhang

+++ Die Nummern stammen aus der fortlaufenden Nummerierung der Versuche.

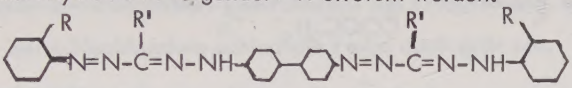
Abkürzungen:

| | |
|---|---|
| Ann. | = Justus Liebigs Annalen der Chemie |
| Helv. Chim. A. | = Helvetica Chimia Acta |
| Ang. Chem. | = Zeitschrift für angewandte Chemie |
| B. | = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft |
| J.pr.Chem. | = Journal für praktische Chemie (Kolbe Journal) |

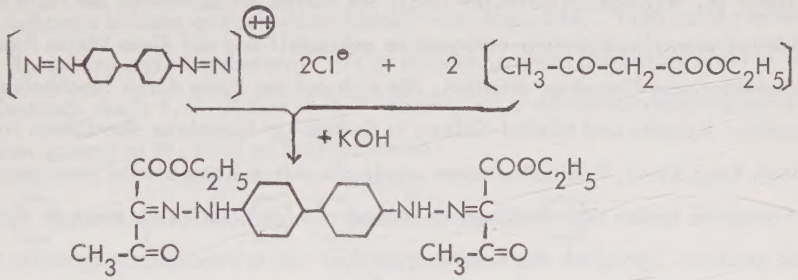
## Theoretischer Teil

### Einleitung

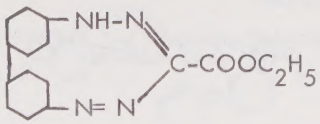
Es war das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit, Modellsubstanzen für substantive Formazanfarbstoffe herzustellen. Die Substantivität sollte zunächst durch Verknüpfen zweier Formazansysteme in folgender Art erreicht werden:



Zuerst sei ein Überblick gegeben über den Stand der Dinge auf diesem Gebiet zum Zeitpunkt des Beginns dieser Untersuchung. Das erste Diformazan, das überhaupt hergestellt wurde, hat vermutlich E. Wedekind erhalten. 1897 stellte dieser Forscher [1.] Bis-(acetylglyoxylsäureester-phenylhydrazon) dar durch Kuppeln von tetrazotiertem Benzidin mit Acetessigester in ätzalkalischer Lösung.

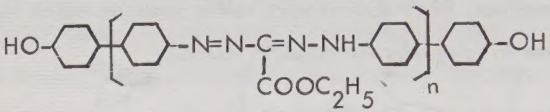


Neben dieser Substanz, welche ein kanariengelbes mikrokristallines Pulver vom Smp. 197°-198° bildete, erhielt er noch ein rotes amorphes Produkt, welches er für "Cycloformazyl-ameisensäureester hielt, und dem er folgende Konstitution zuschrieb:

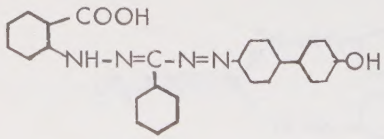


1.) E. Wedekind Ann. 295 329 (1897)

Diese Konstitution konnte damals in Betracht gezogen werden, mußte aber später, nachdem sich die Stereochemie weiterentwickelt hatte, fragwürdig erscheinen. H. Herzog[1.] untersuchte 1951 das rote Produkt näher und stellte fest, daß es sich um ein Gemenge mehrerer Substanzen der allgemeinen Konstitution:



handelte, wobei das Triformazan (n=3) den Hauptteil ausmachte neben geringen Mengen Diformazan (n=2), Tetraformazan (n=4) und anderen mehr. In den Jahren 1952 und 1953 erschienen Arbeiten von W. Ried[2.], in denen er eine Reihe von Diformazanen beschrieb. Sie waren aus Arylhydrazonen und tetrazotiertem Dianisidin hergestellt worden. Mehrere Jahre früher hatten R. Wizinger und K. Tauss Versuche unternommen zur Synthese von Diformazanen und anderen substantiven Formazanen (R. Wizinger Privatmitteilung). Sie hatten tetrazotiertes Benzidin mit Benzaldehyd-phenylhydrazon-o-carbonsäure gekuppelt und auf diese Weise Produkte von substantivem Charakter erhalten, die sich auf der Faser durch Nachbehandeln mit Kupfer-, Kobalt- und Nickel-Salzen in tieffarbige Komplexe überführen liessen. Auch Benzidin-3,3'-dicarbonsäure wurde als aktive Komponente herangezogen. Diese Farbstoffe ließen sich durchweg so schwer reinigen, daß eine Analyse nicht sinnvoll erschien. Lediglich das Kupplungsprodukt von tetrazotiertem Benzidin mit Benzaldehyd-phenylhydrazon-o-carbonsäure[3.] wurde einer eingehenden Prüfung unterzogen. Es zeigte sich, daß nicht das erwartete Diformazan entstanden war, sondern daß nach einmaliger Kupplung die zweite Diazoniumgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden war. Der Farbstoff besaß somit die Konstitution:



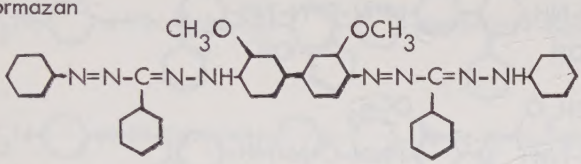
1.) H. Herzog Diss. Basel 1952 unverk. Fassung S. 1-30; H. Herzog und R. Wizinger Helv. XXXIV. 120 (1951)

2.) W. Ried und Giek Ang. Chem. 64 391 (1952); W. Ried und R. Hoffschmidt Ann. 581 16-54 (1953)

3.) H. Herzog Diss. Basel 1952 unverk. Fassung S. 50

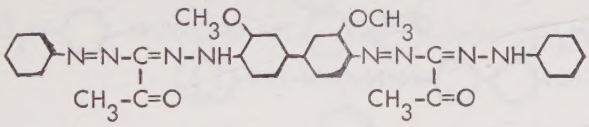
Aus soaalkalischem Bade wurde Baumwolle blaustichig rot angefärbt und beim Nachkupfern entwickelte sich ein blaustichiges Violett. Beachtenswert ist der Umstand, daß dieser Farbstoff bereits substantiv ist, obwohl er nur eine Formazylgruppe enthält. Weitere substantive Monoformazane erhielten R. Wizinger und K. Tauss durch Kuppeln von Dehydrothiotoluidin-sulfosäure und von Primulin mit Benzaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure. Der Farbstoff aus Primulin zog rotbraun auf Viskoseseide auf, beim Nachkupfern schlug die Farbe nach grün um.

Dann wurde 1951 von W. Ried[1.)] 3,3',1,1'-Tetraphenyl-o,o'-dimethoxybiphenylen-diformazan



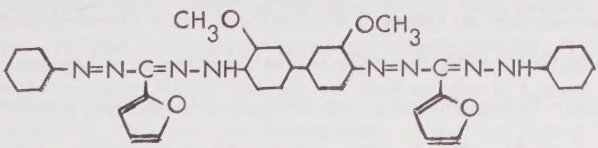
hergestellt.

Diese Substanz bildete grünschwarze Nadeln vom Smp. 244°. 1950 hatten schon A.M. Rutenburg und Mitarbeiter[2.)] sie in Händen gehabt, allerdings nicht in reinem Zustand. Auch 1,1'-Diphenyl-3,3'-diacetyl-o,o'-dimethoxybiphenylen-diformazan gelang es W. Ried zu synthetisieren:



dunkelgrüne Kristalle,
Smp. 251°.

Das erste Formazan, das rein blau in Lösung war, erhielt er im 1,1'-Diphenyl-3,3'-difurfuryl-o,o'-dimethoxybiphenylen-diformazan vom Smp. 222°:

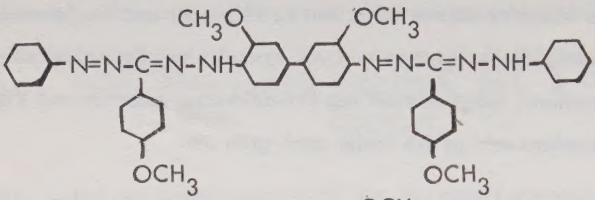


---

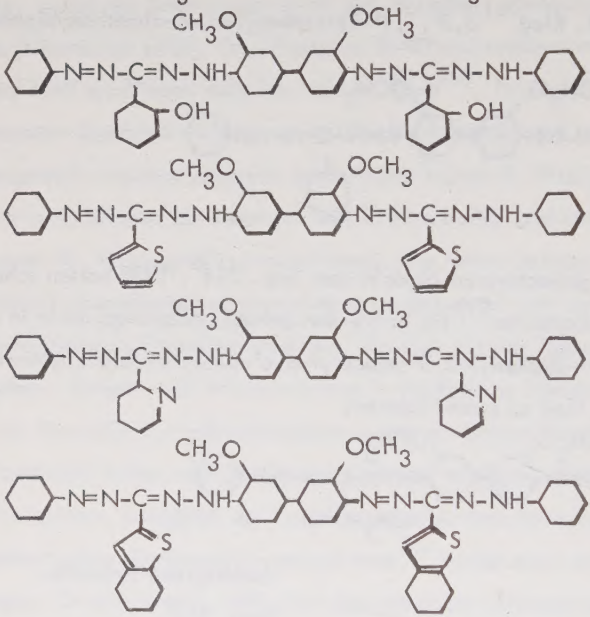
1.)

2.) A.M. Rutenburg, A.M. Seligmann und R. Golfstein, Cancer Res. 10 113 (1950)

1953 wandte W. Ried seine Methoden zur Herstellung von Diformazanen zum ersten Mal praktisch an. Aus den oben erwähnten Substanzen und den nachstehend angeführten Diformazanen:



und



stellte er die entsprechenden Tetrazoliumsalze in Form der Cloride und Acetate dar, um sie als Indikatoren für reduzierende Fermentsysteme in tierischen und pflanzlichen Geweben verwenden zu können. W. Ried und seine Mitarbeiter hatten sich das Ziel gesetzt, möglichst starke Blautöne in die Substanzen zu bringen, um den Umschlag vom farblosen Tetrazoliumsalz zum farbigen Grundkörper stärker hervortreten zu lassen. Um diese Blautöne in ihren Substanzen zu erreichen, hatten sie sich des o,o'-Dianisidin bewußt bedient. Diese Substanz ist als sogenannte "Blaubase" in der Farbstoffchemie bekannt.

1956 interessierte sich ein amerikanisches Team von Chemikern stark für diese Verbindungsklasse.[1.] Das geschah wohl aus ähnlichen praktischen Verwendungsabsichten wie sie W. Ried hatte. Diese Forschergruppe stellte folgende vier Substanzen her:

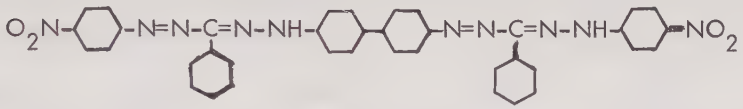
1.) 1,1'-p-Nitrophenyl-3,3'-diphenyl-5,5'-biphenylen-diformazan,

2.) 1,1',3,3'-Tetra-p-nitrophenyl-5,5'-biphenylen-diformazan,

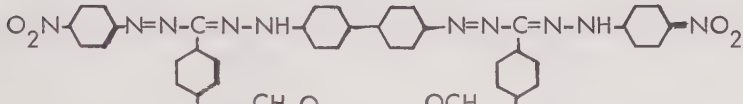
3.) 1,1',3,3'-Tetra-p-nitrophenyl-5,5'-di-o,o'-methoxybiphenylen-diformazan und

4.) 1,1'-p-nitrophenyl-3,3'-diphenyl-5,5'-di-o,o'-methoxybiphenylen-diformazan.

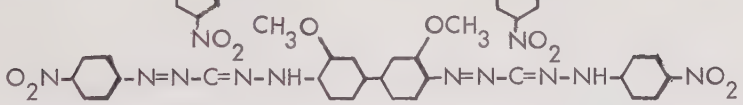
1.)



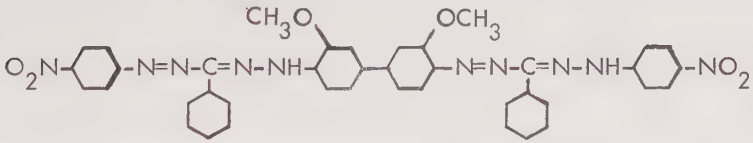
2.)



3.)



4.)

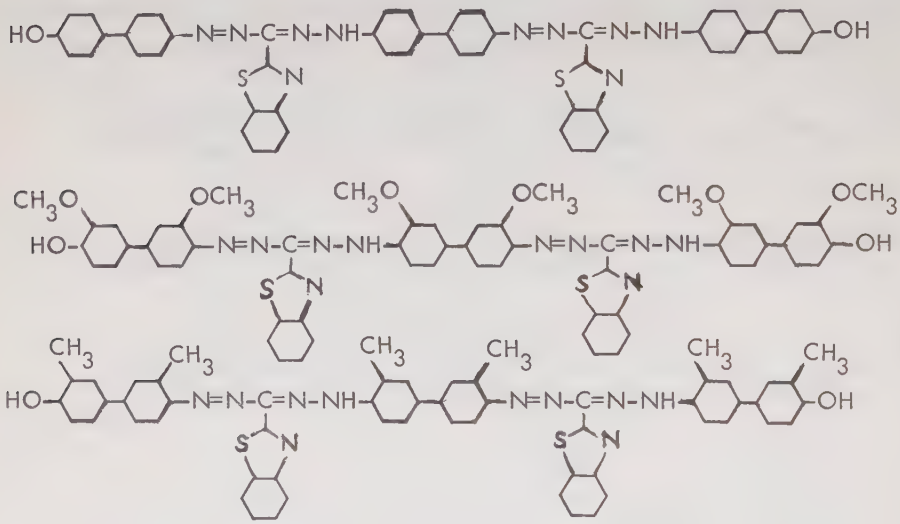


Sie gingen stets von tetrazotiertem Benzidin aus. Bei den ersten beiden Substanzen arbeiteten sie mit Tetrahydrofuran, bei den beiden anderen mit Dimethylformamid, was bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Methanol und Alkali die Einführung von Methoxygruppen in die ortho-Stellungen im Biphenylenrest zur Folge hatte. Tetrahydrofuran bzw. Dimethylformamid sollten dazu dienen, die Phenylhydrazone zu lösen. Mit der Tetrazoniumlösung zusammengebracht, fielen sie allerdings doch aus. Methanolische Alkali brachte sie aber wieder in Lösung. Neben den Diformazanen erhielten sie auch viel Monokörper, wobei die zweite Diazoniumgruppe durch Wasserstoff ersetzt war. Die Ausbeuten an den gewünschten Substanzen waren recht

---

1.) K.C. Tsou, Cheng und Seligmann J.A.C.S. 78 IV. 6139 (1956)

klein. 1958 griffen W. Ried und W. Müller[1.] das Thema noch einmal auf. Sie kuppelten Benzthiazolylbrenztraubensäureester mit Tetrazoniumsalzen, die an sich ganz leicht und spontan reagieren, nämlich mit Benzidintetrazoniumchlorid und o,o'-Tolidintetrazoniumsalz in Pyridin-Ammoniak. Aber es entstanden viel Nebenprodukte, die sich nur sehr schwer abtrennen ließen. Die gewünschten Farbstoffe waren:



Bei Verwendung von α-Chinolylbrenztraubensäureester anstelle von Benzthiazolylbrenztraubensäureester erhielten sie drei analoge Diformazane, in welchen der Benzthiazolrest durch den α-Chinolylrest ersetzt war. Die Reinigung aller dieser Substanzen bereitete außerordentliche Schwierigkeiten. Besonders groß waren diese Schwierigkeiten bei den zuletzt angeführten Produkten. So zeigte sich, daß dem Arbeiten mit ständig vergrößerten Molekülen solcher Art bald einmal ein Ende gesetzt ist. Der Reaktionsverlauf wurde von W. Ried so gedeutet, daß ein Mol Tetrazoniumsalz mit zwei Mol Brenztraubensäureester unter Bildung eines Bisazokörpers reagiert.

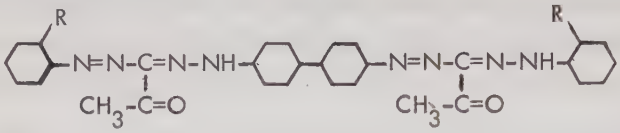
---

1.) W. Ried und W. Müller Ann. 611 105- 107 (1958)

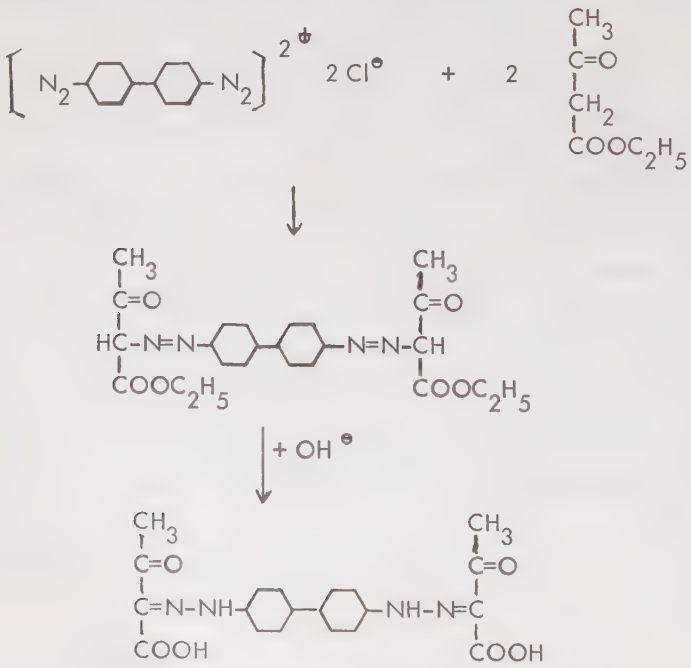
Dieser lagert sich in ein Bishydrazon um, worauf Abspaltung von Oxamid erfolgt. Das Oxamid konnte isoliert und nachgewiesen werden. Durch zwei weitere Moleküle Tetrazoniumsalz kommt man zu Diformazanen, die noch zwei weitere freie Diazoniumgruppen besitzen. Doch diese reagieren aus Schwerlöslichkeit des Diformazans größtenteils nicht weiter. Sie werden durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Bei der Darstellung von Diformazanen haben einige Autoren häufig Pyridin angewendet. Die Anwendung dieses Mediums ist deswegen vorteilhaft, weil es einmal das zuerst sich bildende Monoformazan in Lösung hält und andererseits die Kupplung beschleunigt. Wenn allerdings die Kupplung sehr langsam vor sich geht, kommt man auch mit Pyridin nicht zum Ziel.

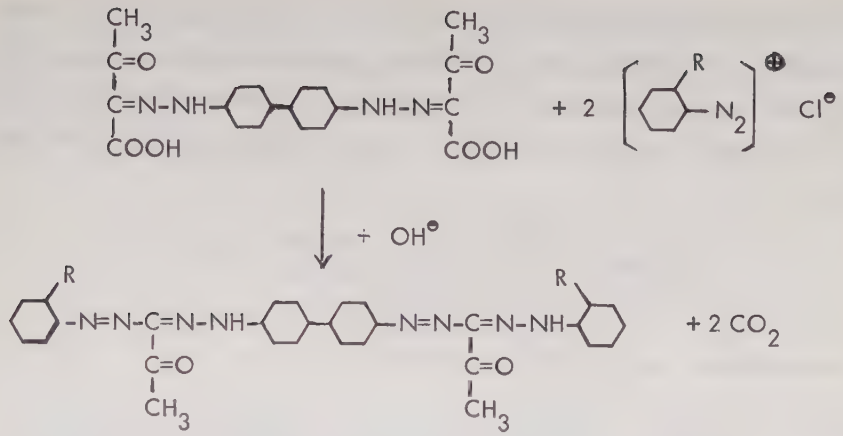
## Eigene Untersuchungen

Unsere eigene Experimentalarbeit begann mit Versuchen zur Synthese von Diformazanen des folgendes Typus:



In diesem Formelbild bedeutet R Wasserstoff oder eine einwertige Gruppe, deren Natur innerhalb weiter Grenzen schwanken kann. Von besonderem Interesse wären Diformazane, bei welchen R = -OH oder -COOH wäre, weil diese Farbstoffe zur Bildung bicyklischer Metallkomplexe befähigt wären. Folgender Weg war vorgesehen: Tetrazotiertes Benzidin sollte mit zwei Mol Acetessigester zu Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon) gekuppelt werden. Alsdann sollten in starkem Alkali die Estergruppen verseift werden, und die so entstandene Dicarbonsäure mit zwei Mol Diazoniumsalz unter Abspaltung von $CO_2$ in das Diformazan übergeführt werden:



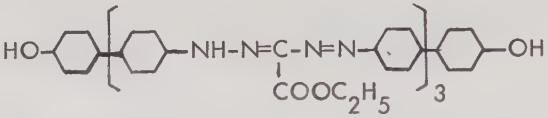


Das Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon) wurde nach der von H. Herzog in seiner Dissertation gegebenen Vorschrift dargestellt.[1.)] Herzog arbeitete beim Tetrazotieren des Benzidins in wesentlich konzentrierterer Lösung als dies bei der technischen Tetrazotierung des Benzidins üblich ist. Es müssen daher bestimmte Bedingungen genau eingehalten werden. Auf 0,1 Mol Benzidin (18,5 g) werden 50 ccm 31%iger Salzsäure angewandt. Eine 31%ige Salzsäure enthält in 100 ccm ungefähr 1 Mol HCl. Die 31%ige Salzsäure wird erhalten aus 43 ccm konz. HCl und 7 ccm Wasser. Das Benzidin kann in sein Dichlorhydrat übergeführt werden entweder durch Erwärmen mit der Säure unter Rühren und anschließendem Abkühlen auf $0^{\circ}$ bis $+5^{\circ}$ C oder aber durch längeres Rühren mit der Säure und Kühlen auf die angegebene Temperatur. Das Dichlorhydrat ist dann nur zu einem kleinen Teil in Lösung, der Hauptteil liegt als Suspension vor. Tetrazotiert wird durch zutropfen lassen der berechneten Menge Nitrit als konzentrierte Lösung (15 g in 80 ml Wasser), wobei die Temperatur auf $0^{\circ}$ bis $+3^{\circ}$ gehalten wird. Die Beendigung der Tetrazotierung muß mit KJ-Stärke-Papier exakt kontrolliert werden. Bei dieser Konzentration fällt ein kleiner Teil des Tetrazoniumsalzes aus. Man filtriert die Lösung rasch und bringt den Rückstand auf dem Filter durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung.

---

1.) Diss. H. Herzog unverk. Fassung S. 63 und S. 12 Basel (1952)

Bei der Kupplung mit Acetessigester ist unbedingt ein Überschuß an Ester anzuwenden nämlich 0,4 Mol statt 0,2 Mol.[1.] Werden nur äquivalente Mengen eingesetzt, so entsteht in der Hauptsache das rote schwerlösliche Substanzgemisch, der sogenannte Polyformazylameisensäureäthylester, dessen Hauptbestandteil folgendes Produkt ist:



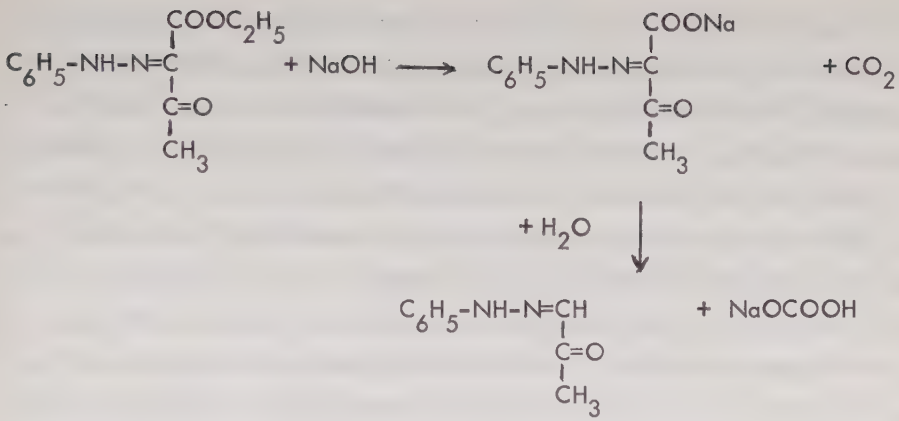

Von diesem Produkt war weiter oben schon die Rede.

Auch bei Anwendung des angegebenen Überschusses tritt dieses lästige Nebenprodukt auf. Die Kupplung wird in der Weise durchgeführt, daß man unverdünnten Acetessigester und die Tetrazoniumsalzlösung gleichzeitig in 10%ige wässrige Kalilauge einlaufen läßt. Im ersten Augenblick fällt kanariengelbes Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon) aus. Nach kurzer Zeit sind die nachfolgenden Anteile durch das rote hochpolymere Produkt verunreinigt. Die Reinigung gelingt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle.

Bei der Verseifung zeigte es sich, daß schon bei Erwärmung auf 40° das Verseifungsprodukt schwerlöslich wurde unter teilweiser Verfärbung und ausfiel. Schon Wedekind hatte in seiner Arbeit den Ester als schwer verseifbar bezeichnet. Bei seinen Verseifungsversuchen hatte er das eigenartige Coagulieren beobachtet. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß nach der Verseifung, die schon bei niedriger Temperatur erfolgt, noch in Lösung beim Erwärmen Dexarboxylierung eintritt. Einige Forscher[2.] hatten das Verhalten des Acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazons (Benzol-azo-acetessigester) gegen Alkali eingehend untersucht, und tatsächlich ermittelt, daß dort Decarboxylierung eintritt:

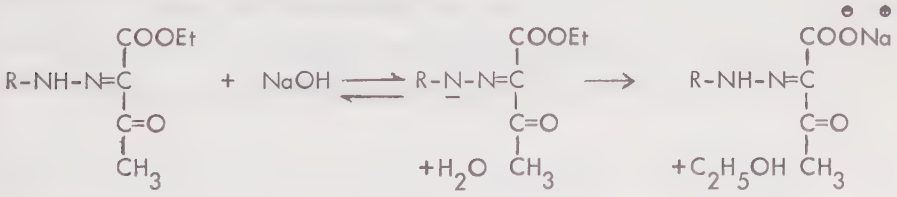
---

1.) E. Wedekind Ann. 295 329 (1897)
2.) A. Bülow B. 32 200 - 204 (1899); V.v. Richter und H. Münzer B 17 1928 (1884)

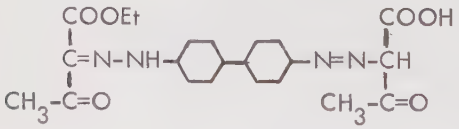


Aus diesem Grunde wurde die Verseifung sehr vorsichtig durchgeführt.

E. Wedekind hatte das so entstandene schwerlösliche Produkt nicht rein erhalten und konnte daher über die Konstitution nichts sicheres aussagen. Wir haben zunächst angenommen, daß die Auflösung des schwerlöslichen Ausgangsmaterials in alkoholischer Alkali durch Verseifung hervorgerufen werde und daß das anschließende Koagulieren auf Decarboxylierung zurückzuführen sei. Um diese vermeintliche Decarboxylierung zu vermeiden müßte die Verseifung unter möglichst schonenden Bedingungen vorgenommen werden. Wir haben daher ohne jedes Erwärmen bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Die verdünnte Natronlauge wurde in kleinen Anteilen zugegeben. Nach jedem Zusatz färbte sich die Alkohollösung rot, um sich dann nach und nach wieder nach gelb aufzuhellen. Vermutlich wird zunächst die -NH-Gruppe entprotoniert, das heißt, es bildet sich ein Salz, an dessen Mesomerie das starke Azeniat-Auxochrom beteiligt ist. Anschließend tritt die Verseifung der Carboxyäthylgruppe ein unter Farbaufhellung:



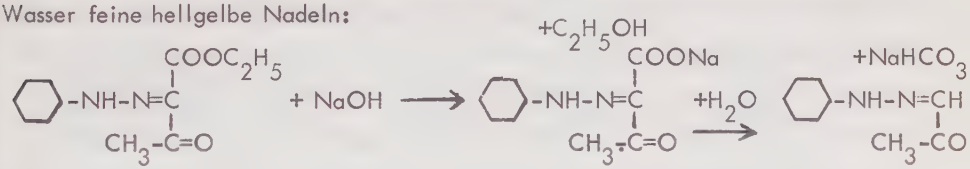
Diese Farbaufhellung entspricht der Regel, daß die Alkalisalze von Carbonsäuren stets hellerfarbig sind als die freien Carbonsäuren oder gar deren Ester (Inversion der Auxochrome[1.]). Die Lösung wurde zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein voluminöser galertartiger blaß hellbrauner Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol lag ein hellbraunes Pulver vor. Ein Versuch mit einer kleinen Probe zeigte, daß das Produkt zwar in Alkohol praktisch unlöslich, in Wasser oder verd. Natronlauge aber löslich war. Demnach konnte es sich nicht um ein Decarboxylierungsprodukt, sondern um ein Mono- oder Dinatriumsalz handeln. Wir lösten nun das Rohprodukt in Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge, schüttelten zur Entfernung der braunen Verunreinigung bei gewöhnlicher Temperatur mit Tierkohle durch und filtrierten ab. Das hellgelbe Filtrat wurde mit verd. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt und in den Kühlschrank gestellt. Am anderen Tag hatte sich ein blaßgelbes Pulver ausgeschieden. Zur Reinigung wurde der Niederschlag erneut in verd. Alkali gelöst, die Lösung wieder mit Tierkohle durchgeschüttelt, filtriert und die freie Carbonsäure erneut mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Reinigungsprozesses war die Substanz analysenrein. Die erhaltenen Werte (C, H, N) stimmten auf die Formel $C_{22}H_{22}N_4O_6$, das heißt auf die Konstitutionsformel:




Der Diester war also nur einseitig verseift worden, weil das Mononatriumsalz in Alkohol unlöslich war und sich deshalb der zweiten Verseifung entzog.
Die freie Monocarbonsäure bildet ein ganz schwach gelbes Pulver, das bei 340° noch nicht geschmolzen ist. Beim Erhitzen tritt allmählich Zersetzung unter Dun-

1.) R. Wizinger Chimia 15 89 (1961)

kelfärbung auf. In Wasser ist sie etwas löslich, in verd. Natronlauge löst sie sich leicht unter Salzbildung. In Alkohol und schwachem alkoholischem Alkali ist sie nur sehr schwer löslich mit hellgelber Farbe. In starkem alkoholischem Alkali hingegen löste sie sich und zwar mit roter Farbe (Azeniatsalzbildung). Auch die gelbe Lösung in verd. wässriger Alkali wird auf Zusatz von starkem Alkali roter, weil partielle Azeniatsalzbildung eintritt. Wird die Lösung in verd. wässrigem Alkali erhitzt, so beobachtet man Entwicklung von $CO_2$. Es findet also Decarboxylierung statt. Das Bis-(acetylglyoxyläthylester-phenylhydrazon) verhält sich also ganz analog wie das Acetylglyoxylsäureester-phenylhydrazon, welches schon von Viktor Meyer im Jahre 1877 durch Kuppeln von Phenyldiazoniumsalz mit Acetessigester dargestellt worden ist und dessen Verhalten gegen Alkali 1884 durch V.v. Richter und H. Münzer[1.)] beschrieben wurde. Erwärmt man Benzolazoacetessigester mit wässrig-alkoholischem Alkali, so erfolgt Lösung und anschließend Verseifung, wonach sich das Natriumsalz der Benzolazoacetessigsäure, in feinen Nadeln ausscheidet. Bei weiterem Erwärmen löst sich das Salz wieder auf, es findet $CO_2$-Abspaltung statt und bei 70-80° beginnt sich das Benzolazoaceton (Methylglyoxalmonophenylhydrazon) abzuscheiden. Dieses bildet nach Umkristallisieren aus heißem Wasser feine hellgelbe Nadeln:



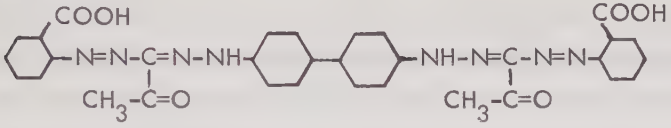

Nun versuchten wir, an das Natriumsalz der Monocarbonsäure diazotierte Anthranilsäure anzukuppeln. Wir hielten es für möglich, daß bei Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes die zweite Carboxäthylgruppe doch verseift würde und dann doppelseitige Kupplung möglich wäre.
Schon vor uns hatte H. Herzog[2.)] Versuche in dieser Richtung unternommen, bei denen er allerdings von der Vermutung ausging, daß das Verseifungsprodukt das

---

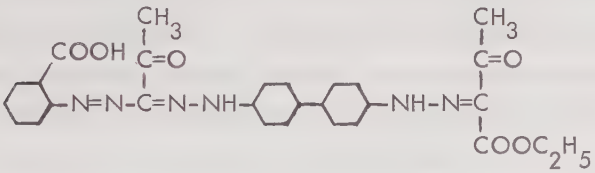
1.) V.v.Richter und H. Münzer B. 17 1926 (1884)
2.) Diss. H. Herzog Basel unverk. Fassung S. 76 (1952)

Dinatriumsalz der Dicarbonsäure sei. Wir arbeiteten zunächst ziemlich genau nach seiner Vorschrift. 0,01 Mol des Mononatriumsalzes wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit 0,02 Mol diazotierter Anthranilsäure versetzt. Nach eintägigem Stehen im Kühlschrank hatte sich das Kupplungsprodukt zum größten Teil in Form eines voluminösen Niederschlags ausgeschieden. Durch Zusatz von verd. Salzsäure wurde die Farbsäure völlig ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen. Das rote Rohprodukt setzte der Reinigung außerordentliche Schwierigkeiten entgegen. Es hielt die verd. Salzsäure bzw. das Wasser sehr hartnäckig fest. Ein trockenes Pulver war nur zu erhalten durch Entfernung der Feuchtigkeit im Hochvakuum bei gewöhnlicher Temperatur. Versuchte man das feuchte Rohprodukt durch Erwärmen zu trocknen, so backte es zu einem kaum weiterverarbeitbaren Harz zusammen. In Pyridin und Dimethylformamid war das Produkt gut löslich, mäßig löslich war es in Benzol, wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Sämtliche Umkristallisierungsversuche mißlangen, da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, bei dem die Löslichkeitsunterschiede in der Kälte und in der Hitze hinreichend groß waren. Während die Substanz in wässrigem Alkali nur schwer löslich war, löste sie sich in alkoholischem Alkali und ließ mit Salzsäure wieder ausfällen. In der Hoffnung, daß die Verunreinigungen wenigstens zum Teil im wässrigen Alkohol gelöst bleiben würden, so daß bei öfterer Wiederholung des Prozesses die Substanz schließlich doch in reinem Zustand gefaßt werden würde, wurde dieses Reinigungsverfahren versucht. Nach der ersten Umfällung aus alkoholischem Alkali und verd. Salzsäure wurde eine Substanzprobe papierchromatografisch untersucht (Whatmann No 2040), einmal mit Alkohol und einmal mit Pyridin-Wasser 3:1 als Fließmittel. Beide Chromatogramme zeigten, daß die Substanz nicht einheitlich war. Neben Verunreinigungen war eine dunkle und eine hellrote Zone zu erkennen. Die Substanz wurde nun nochmals in alkoholischem Alkali aufgenommen, und dann vorsichtig nur soviel verd. Salzsäure zugesetzt, daß die Lösung schwach alkalisch blieb. Dann war ein dunkelrotbraunes Pulver ausgefallen. Die überstehende rote Lösung wurde abfiltriert und mit Salzsäure angesäuert, wobei ein hellroter Niederschlag ausfiel. Bei-

de Niederschläge wurden getrennt weiterverarbeitet. Der dunkelrotbraune Teil wurde solange der fraktionierten Fällung in der oben geschilderten Weise unterworfen, bis das Chromatogramm zeigte, daß das Produkt einheitlich war. Alle Versuche zur Umkristallisation scheiterten. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und Alkohol wurde im Hochvakuum getrocknet und zur Analyse gebracht. Erhalten wurden die Werte: 62,8% C, 4,5% H, 15,0% N. Im Falle daß beidseitige Kuppeln stattgefunden haben würde, wäre der Substanz folgende Formel zugekommen: $C_{32}H_{26}N_8O_6$ entsprechend



Im Falle einseitiger Kupplung wäre die Summelformal: $C_{28}H_{26}N_6O_6$, entsprechend der Konstitution:



| | | | |
|---|---|---|---|
| Für $C_{32}H_{26}N_8O_6$ berechnen sich | 62,2% C | 4,1% H | 20,2% N |
| und für $C_{28}H_{26}N_6O_6$ | 62,4% C | 4,6% H | 15,5% N |

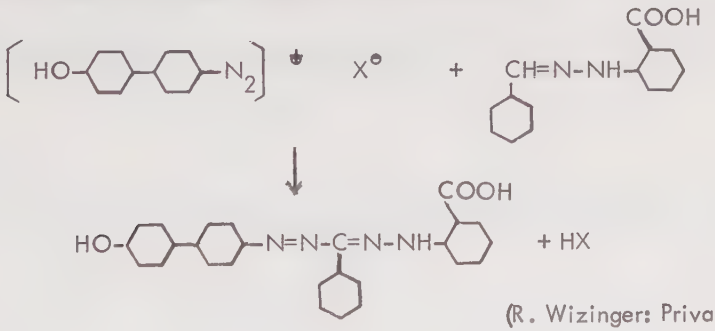
Die von uns gefundenen Werte stimmen einigermaßen für das Kupplungsprodukt 1:1. Wenn auch die Substanz vielleicht noch nicht restlos rein war, ist doch ausgeschlossen, daß beidseitige Kupplung stattgefunden hat. Wie bei der Beschreibung des Rohproduktes bereits angedeutet wurde, ist die Substanz in Pyridin, in Dimethylformamid und Benzol mit roter Farbe löslich. Die Pyridinlösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 476 mu. In Alkohol und Eisessig ist das Produkt schlecht löslich. Ihrem Formazancharakter entsprechend gibt sie mit konz. $H_2SO_4$ intensiv blaugrüne Halochromie. Mit Nickelacetat in Pyridin entsteht ein stumpf-violetter Komplex. Bei 340° C war die Substanz noch nicht geschmolzen. Bei 230°-235° C änderte

sich die Farbe nach hellrot.
Die aus dem Filtrat der fraktionierten Fällung durch Salzsäure abgeschiedene hellrote Substanz konnte nicht in ein analysenreines Produkt übergeführt werden. Die fraktionierte Fällung wurde auch hier mehrfach durchgeführt. Stets wurde der zuerst ausgefallene dunklere Anteil entfernt, das Filtrat angesäuert und mit dem so erhaltenen Niederschlag die Prozedur wiederholt. Als schließlich doch kein einheitliches Chromatogramm erhalten werden konnte, wurde diese Versuchsreihe abgebrochen.

Wenn auch die Versuche mit diazotierter Anthranilsäure zu keinem voll befriedigendem Resultat geführt hatten, zogen wir doch noch einige andere Diazoniumsalze heran um zu sehen, ob sich mit diesen Produkte gewinnen lassen würden, die besser zu reinigen wären. Die Carboxylgruppe des Anthranilsäureesters setzt die Löslichkeit in neutralen organischen Lösungsmitteln herab, was das Umkristallisieren erschwert. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß zur Herstellung von Azopigmenten, die bekanntlich in organischen Lösungsmitteln möglichst unlöslich sein sollen, Anthranilsäure als aktive Komponente benutzt wird. Durch ihre Fähigkeit zur Salzbildung und wegen ihrer ortho-Stellung zur Azogruppe auch zur Komplexbildung ist die Gefahr gegeben, daß Azokörper und Formazane aus Antrhanilsäure sehr hartnäckig Metallionen festhalten, was zu Unstimmigkeiten bei der Analyse führen kann. So griffen wir zu Aminen ohne salzbildende Gruppen, nämlich zu o-Nitranilin, zu o-Chlor- und o-Bromanilin sowie zu o-Anisidin. Allein auch mit diesen aktiven Komponenten stießen wir auf die gleichen Schwierigkeiten wie beim Arbeiten mit diazotierter Anthranilsäure. Die Schwierigkeiten waren sogar eher noch größer. Das Umfällen aus alkoholischem Alkali mit verd. Salzsäure kam hier nicht in Frage. Wir versuchten durch fraktionierte Kristallisation zum Ziel zu gelangen, doch erwies sich dieser Weg als ganz und gar ungangbar. So benutzten wir schließlich ein nicht sehr ansprechendes Verfahren, nämlich das Auflösen in Pyridin und anschließendes fraktioniertes Ausfällen mit verd. Salzsäure. Es gelang zwar auf diese Weise, jeweils zwei Fraktionen zu erhalten, die sich durch ihre

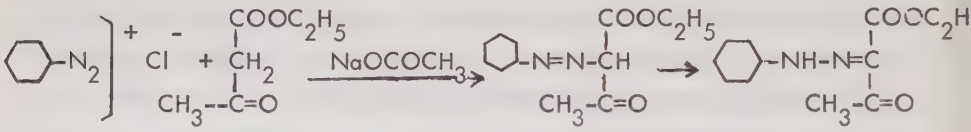
Löslichkeit unterschieden, aber keines dieser Produkte war rein, so daß gesicherte Aussagen über die Konstitution nicht möglich waren. Die Farbtöne variierten von gelbrot bis rot. Mit konz. Schwefelsäure bildeten sich intensiv blaugrüne Lösungen, was wenigstens für die Mitanwesenheit von Formazanen spricht. Mit Nickelacetat in Pyridin bildeten sich violettgraue Komplexe. Aus diesem Phänomen lassen sich doch keine sicheren Rückschlüsse ziehen.

Nachdem die vielen Wochen beanspruchenden Versuche, Diformazane zu erhalten durch Umsatz von 2 Mol Diazoniumsalz mit dem im Prinzip doppelt kupplungsfähigen Bis-(acetylglyoxylsäureester-phenylhydrazon) (2) fehlgeschlagen waren, wurde versucht, den umgekehrten Weg zu beschreiten und den Umsatz von tetrazotiertem Benzidin mit 2 Mol eines kupplungsfähigen Hydrazones zu versuchen. Wie bereits erwähnt waren von K. Tauß schon Versuche dieser Art unternommen worden, in denen tetrazotiertes Benzidin auf Benzaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure einwirken gelassen wurde. Wohl wegen der Schwerlöslichkeit des Kupplungsproduktes 1:1 war die Reaktion auf dieser Stufe stehengeblieben, wobei die zweite Diazoniumgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden war. Die Konstitution des Produktes hat sich einwandfrei beweisen lassen. Es wurde nämlich die gleiche Substanz erhalten beim Kuppeln des Diazoniumsalzes aus 4-Amino-4'-hydroxydiphenyl mit Benzaldehydphenyl-hydrazon-o-carbonsäure.

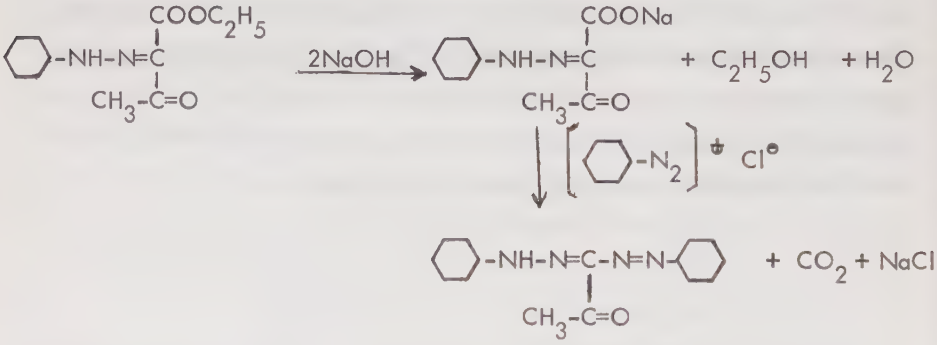



(R. Wizinger: Privatmitteilung)

Benzaldehydphenylhydrazon-o-carbonsäure ist nur wenig kupplungsfreudig wie ganz allgemein die Arylhydrazone aromatischer Aldehyde. Aussichtsreichere Ausgangsmaterialien schienen uns die Kupplungsprodukte von Diazoniumsalzen mit zweifach aktivierten Methylenverbindungen zu sein, insbesondere diejenigen aus Acetessigester. Kuppelt man Acetessigester in schwach alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen, so bilden sich bekanntlich Acetylglyoxylsäureester-arylhydrazone.



In stark alkalischer Lösung kann ein zweites Mol Diazoniumsalz angekuppelt werden. Hierbei wird Alkohol und $CO_2$ abgespalten. Durch das starke Alkali wird die Estergruppe verseift und dann erfolgt die zweite Kupplung unter Abspaltung von $CO_2$:



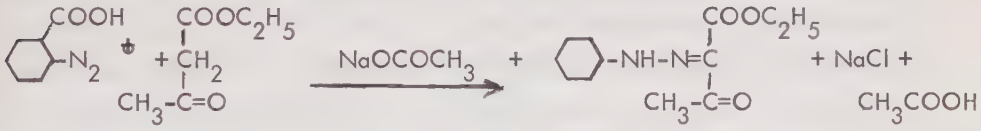
Nach diesem Verfahren lassen sich sowohl symmetrische wie asymmetrische Formazane darstellen.

Als erstes Ausgangsmaterial wurde Acetylgloxylsäureäthylester-2-carboxyphenylhydrazon (o-Carboxyphenylazo-acetessigester) dargestellt nach den Angaben von C. Bülow und F. Schaub[1.]. 14 g Anthranilsäure (0,1 Mol = 13,7 g) wurden wie

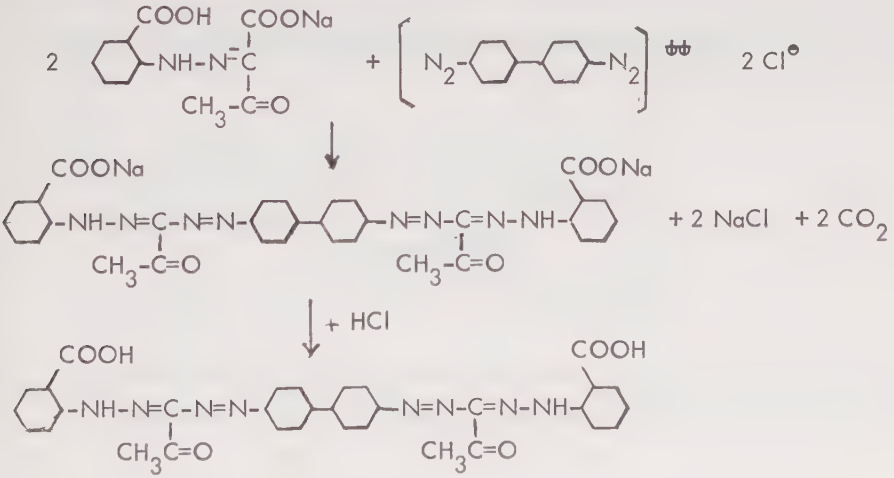
---

1.) C. Bülow und F. Schaub B. 41 2365 (1908)

üblich in 200 ml 10%iger Salzsäure mit einer Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 100 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wurde auf 0° C abgekühlt und dann langsam in eine ebenfalls auf 0° C vorgekühlte Lösung von 13 g Acetessigester (0,1 Mol) und 20 g kristallines Na-Acetat in 50 ml Alkohol und 50 ml Wasser zutropfen gelassen. Wenn sich das Gemisch durch Ausscheidung von Acetessigester milchig trübte, wurde immer wieder Alkohol zugegeben, bis abermals eine klare Lösung entstanden war. Das Reaktionsgemisch wurde allmählich gelb, und schließlich begann das Endprodukt auszufallen. Nach beendetem Zutropfen der Diazoniumlösung wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich der größte Teil des Kupplungsproduktes abgesetzt. Die Fällung wurde durch Zugabe von Wasser vervollständigt, das Rohprodukt abfiltriert und aus wässrigem Alkohol umkristallisiert. Das Reinprodukt bildete gelbe Kristalle vom Smp. 162°-163° C. Die Ausbeute beträgt nach C. Bülow und F. Schaub rund 90% d.Th. Wir konnten die Angaben im wesentlichen bestätigen. Der Umsatz läßt sich wiedergeben durch die Gleichungen:

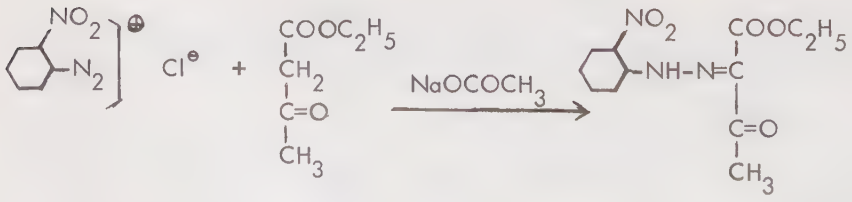



Nunmehr versuchten wir folgende Reaktion durchzuführen:



Dementsprechend wurden 2,8 g, d.h. 2 mal 0,005 Mol, Acetylglyoxylsäureäthylester-2-carboxyphenylhydrazon in 100 ml Alkohol aufgelöst, diese Lösung auf 0° C gekühlt und mit einer Lösung von 5 g NaOH in 20 ml Wasser versetzt. Diese Menge Alkali genügte weitaus zur Erzielung der Verseifung und zur Bildung des in der Formel angegebenen Dinatriumsalzes, sowie zur Neutralisation der bei der Kupplung frei werdenden Salzsäure. Dann wurde die Lösung des aus 0,9 g (0,005 Mol) in der üblichen Weise tetrazotierten Benzidins zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Am anderen Morgen wurde der inzwischen entstandene rote Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Rohausbeute betrug 2,2 g. Leider gelang es nicht, aus dem Rohprodukt eine reine Substanz zu isolieren. Wohl versuchten wir durch fraktioniertes Ausfällen aus der Pyridinlösung mit verd. Salzsäure zwei Fraktionen zuerhalten, von denen die zuletzt ausgefallene im Gegensatz zur ersten in Alkohol und Eisessig mäßig löslich war. Allein alle Versuche umzukristallisieren schlugen fehl. Für den Formazancharakter der Produkte sprachen die tief blaugrünen Halochromieerscheinungen mit konz. Schwefelsäure.

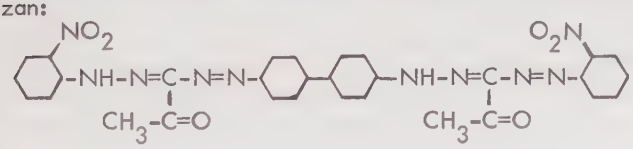
Anschließend setzten wir das Acetylglyoxylsäureäthylester-2-nitro-phenylhydrazon (2-Nitrophenyl-azo-acetessigester) als passive Komponente ein. Dieses Produkt ist von F.C. Chattaway und D.R. Ashworth[1.] dargestellt worden durch Kuppeln von 2-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Acetessigester in Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat. Wir folgten dieser Vorschrift und erhielten das Produkt in einer Ausbeute von 85% d.Th.:



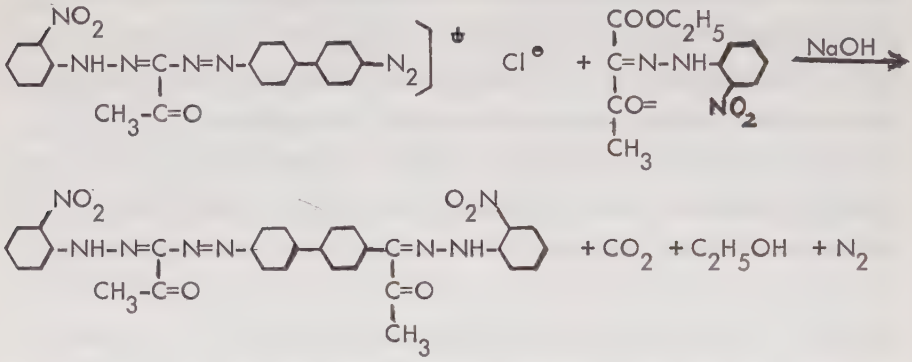

1.) F.C. Chattaway und D.R. Ashworth J. Chem. Soc. Bd. I. 475 (1933)

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet das Acetylglyoxylsäure-äthylester-2-nitrophenylhydrazon gelbe Blättchen vom Smp. 93° C. Die Kupplung mit tetrazotiertem Benzidin wurde wie in der vorigen Versuchsreihe in stark alkalischer Alkohollösung durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde wiederum über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Der rote Niederschlag wurde in heißem Pyridin gelöst. Die heiße Lösung wurde vorsichtig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatte sich ein Teil des Produktes wieder ausgeschieden. Dieser wurde abfiltriert und weitergereinigt durch Auflösen in heißem Eisessig, Versetzen der heißen Eisessiglösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und Stehenlassen. Mit dem dann ausgefallenen Produkt wurde der Prozeß noch mehrfach wiederholt. Schließlich lag ein rotes Pulver vor, dessen Analysenzahlen (C,H,N) sehr gut auf die Summenformel: $C_{30}H_{24}N_8O_6$ stimmten. Die Substanz war bei 340° C noch nicht geschmolzen; sie war unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Alkohol, mäßig löslich in kaltem Eisessig, gut löslich in Acetanhydrid und in Pyridin mit roter Farbe. In alkoholischer Alkali löste sie sich blaustichig rot, in konz. Schwefelsäure trat blaugrüne Halochromie auf. Die Lösung in Pyridin weist zwei Absorptionsmaxima auf, ein schwächeres bei 386 mu und ein stärkeres bei 485 mu, zwischen beiden liegt ein Minimum bei 418 mu. Beide Banden sind schön ausgebildet.

Daß die Substanz einheitlich war, wurde papierchromatographisch nachgewiesen (Fließmittel: Alkohol-Wasser 2:1 und Pyridin-Wasser 3:1). Für das erwartete Diformazan:

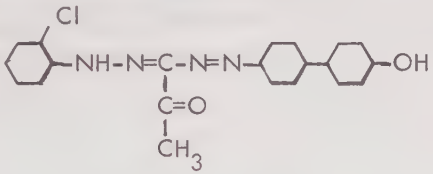


wäre die Summenformel: $C_{30}H_{24}N_{10}O_6$ zuständig.
Gefunden wurde aber: $C_{30}H_{24}N_8O_6$.
Es muß also der Schluß gezogen werden, daß eine Eliminierung von 2 Stickstoffatomen stattgefunden hat, das heißt, die zweite Diazoniumgruppe des tetrazotierten Benzidins ist abgespalten worden unter unmittelbarere Verknüpfung des Biphenylenrestes mit der passiven Komponente. Derartige Reaktionen sind auf dem Formazangebiet schon häufiger beobachtet worden. Wir dürfen also die Bildung unserer Substanz folgendermaßen formulieren:




Aus den Mutterlaugen ließ sich trotz längerem Bemühen kein reines Produkt isolieren.
Das Ergebnis der Kupplung von tetrazotiertem Benzidin mit Acetylglyoxylsäureäthylester-o-nitrophenylhydrazon ist zwar in gewisser Hinsicht sehr interessant, befriedigte uns aber nicht, weil wir kein Diformazan erhalten hatten. Wir stellten daher noch drei weitere Versuche an. Zunächst diazotierten wir o-Chloranilin in üblicher Weise und kuppelten dann mit Acetessigester in Äthanol bei Gegenwart von Na-Acetat und NaOH. Die Kupplung ging glatt von statten. Das acetylglyoxylsäureäthylester-o-chlorphenylhydrazon schied sich als canariengelber Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol lag es in Form gelber Nadeln vom Smp. 55°-56° C vor. Das Acetylglyoxylsäureester-o-chlorphenylhydrazon ( 2 Mol) wurde in alkoholisch alkalischer Lösung mit Benzidintetrazoniumclorid ( 1 mol) zur

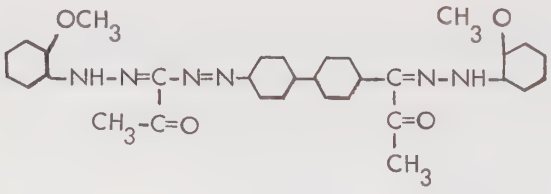
Reaktion gebracht. Dabei schied sich ein rotes Kupplungsprodukt aus. Die völlige Reinigung mißlang. Wir konnten durch fraktioniertes Ausfällen aus der Pyridinlösung mit Salzsäure zwei Produkte isolieren, von denen das zuerst ausgefallene bei 143°-145° C schmolz, das zweite bei 152°-155° C. Den chromatografischen Proben zufolge waren beide Produkte nicht einheitlich. Durch Umkristallisieren waren sie nicht zu reinigen. Wir vermuteten, daß eines der Produkte vielleicht durch Kupplung im Verhältnis 1:1 entstanden sein könnte mit anschließendem Ersatz der zweiten Diazoniumgruppe durch eine Hydroxylgruppe. Zur Überprüfung unserer Ansicht setzten wir nun die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 um. Der so entstandene rote Farbstoff schmolz nach mehrfachem Umfällen aus Pyridin und Salzsäure bei 150°-153°. Er gab mit dem bei 152°-154° schmelzenden Produkt des ersten Ansatzes keine Schmelzpunktsdepression. Für das Vorliegen von Formazanen sprach die blaugrüne Halochromie in konz. Schwefelsäure. Wir dürfen also mit der gebotenen Zurückhaltung annehmen, daß diese beiden Produkte in der Hauptsache aus folgendem Formazan bestanden:




Wir haben noch ganz analoge Versuche mit diazotiertem o-Bromanilin durchgeführt. Brom ist analytisch günstiger als Chlor, weil schon die Brom-Bestimmung allein zeigen würde, ob ein Mono- oder Diformazan sich gebildet hätte. Allein diese Versuche brachten kein günstigeres Resultat als diejenigen mit o-Chloranilin. Von einer näheren Schilderung darf daher abgesehen werden.

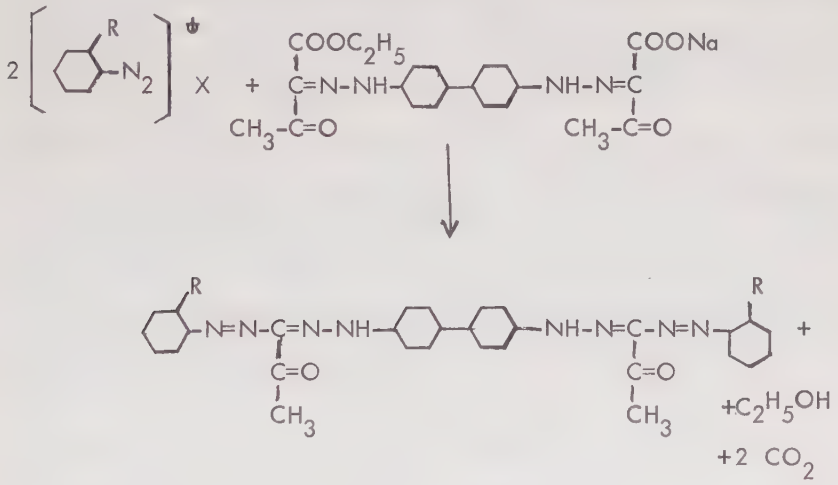
Abschließend verwendeten wir noch o-Anisidin als Ausgangskomponente. Dieses wurde in üblicher Weise in das Diazoniumchlorid übergeführt und die Diazoniumlösung in ein Gemisch von Acetessigester und viel Methanol, der üblichen Menge Na-Acetat und Natriumhydroxyd zutropfen gelassen. Die Kupplung ging rasch von

statten, und es fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol lag das Acetylglyoxylsäureäthylester-o-methoxyphenylhydrazon in Gestalt gelber Nadeln vor. Die Ausbeute betrug nahezu 90% d.Th. Da diese Verbindung noch nicht bekannt war, wurde sie zur Analyse gebracht. Sämmtliche 4 Werte (C, H, N, O) stimmten auf die berechnete Formel $C_{13}H_{16}N_2O_4$. Die Kupplung mit Benzidintetrazoniumchlorid wurde in alkoholisch alkalischer Lösung durchgeführt. Das Reaktionsgemisch färbte sich tiefrot und das Kupplungsprodukt fiel aus. Nach zwölfstündigem Stehen im Kühlschrank wurde es in Pyridin gelöst und mit verd. Salzsäure der Hauptteil wieder ausgefällt. Die Menge Salzsäure war so bemessen, daß das Pyridin nicht vollständig in das Chlorhydrat überführt wurde. Der Niederschlag wurde abgefiltert, und das rote Filtrat, welches noch einen Teil des Kupplungsproduktes und Verunreinigungen enthielt, verworfen. Zur weiteren Reinigung wurde mehrfach aus heißem Eisessig durch vorsichtigen Wasserzusatz umgefällt. Schließlich lag ein schwarzes Pulver vom Smp. $207^0$-$210^0$C vor. Die Analysenzahlen sprachen eindeutig für die Summenformel $C_{32}H_{30}N_6O_6$. Das Diformazan müßte die Summenformel $C_{32}H_{30}N_8O_6$ besitzen. Es hat also wiederum Abspaltung von 2 Stickstoffatomen wie beim Kuppeln mit Acetylglyoxylsäureester-2-nitrophenylhydrazon stattgefunden. Wir müssen demnach unserem neuen Produkt folgende Konstitutionsformel zuschreiben:




Die Lösungsfarben in neutralen organischen Lösungsmitteln, in alkoholischem Alkali und Pyridin sowie die Halochromiefarbe in konz. Schwefelsäure unterscheiden sich von den Farbtönen bei dem entsprechenden o-Nitrokörper nicht nennenswert. Auch die Absorptionskurve der Pyridinlösung weist den gleichen Typus auf. Das längstwellige Maximum ist geringfügig nach längeren Wellen verschoben (493 mμ gegenüber 485 mμ ).

Die soeben besprochenen Versuchsreihen haben das interessante Ergebnis gezeitigt, daß in einigen Fällen mit Benzidintetrazoniumsalz doppelte Kupplung eintrat, wobei bei der ersten Kupplung Azokupplung zum Formazan eintritt, bei der zweiten aber Arylkupplung unter Abspaltung von Stickstoff. Ein Diformazan wurde aber bei diesen Versuchen nicht erhalten. Nunmehr beschritten wir noch einmal den umgekehrten Weg: Wir versuchten 2 Mol Diazoniumsalz an ein Dihydrazon unter Verwendung von Pyridin als Base anzukuppeln. Als Dihydrazon wendeten wir das aus tetrazotiertem Benzidin und Acetessigester zugängliche Produkt, 2 Di-(acetylglyoxylsäureäthylmonoester-phenylhydrazon) an. Von dieser Substanz war schon weiter oben (s.S. **12** ) die Rede. Es handelt sich also wieder um den Reaktionstypus:

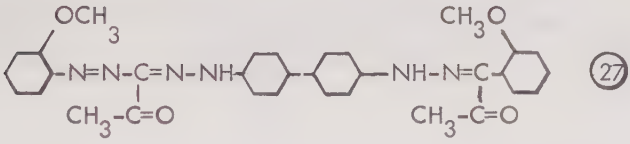



Als erste aktive Komponente setzten wir diazotierte Anthranilsäure ein. Um zu verhindern, daß das zuerst sich bildende Kupplungsprodukt 1:1 ausfiele und damit der Reaktion mit dem zweiten Mol Diazoniumsalz entzogen wäre, wurde viel Methanol und Pyridin angewandt. Auf 4,7 g des Dihydrazons wurden 100 ml Methanol und 80 ml Pyridin genommen. Es wurden 5 g KOH in 50 ml Wasser zuge-

setzt und dann die Diazoniumsalzlösung aus 2,8 g Anthranilsäure 50 ml Wasser, 5 ml konz. Salzsäure und 1,4 g $NaNO_2$ unter Kühlen und Rühren langsam zutropfen gelassen. Durch gelegentlichen Zusatz von etwas Kalilauge wurde dafür gesorgt, daß das Gemisch stets alkalisch blieb. Nach vierzehnstündigem Stehen im Eisschrank war ein dunkelroter Niederschlag ausgefallen. Durch fraktioniertes Ausfällen aus Pyridin mit verd. Salzsäure wurden zwei Fraktionen erhalten. Die zuerst ausgefallene blaurote Substanz löste sich in alkoholischem Alkali mit blauroter Farbe, war aber praktisch unlöslich in Alkohol und in Eisessig. Die zweite rote Substanz löste sich in diesen beiden Medien mit roter Farbe und in alkoholischem Alkali gleichfalls rot. Beide gaben mit konz. Schwefelsäure blaugrüne Halochromie, mußten also wenigstens zum Teil aus Formazankörpern bestehen. Leider verliefen alle Versuche, durch weiteres Umfällen zu einheitlichen Körpern zu gelangen, vergebens. Bei den chromatographischen Testen zeigte sich immer wieder, daß Gemische vorlagen.

Schließlich wandten wandten wir uns einem anderen Diazoniumsalz zu, nämlich demjenigen aus o-Nitranilin. Allein auch mit diesem verlief die Raktion nicht glücklicher. Auch hier erhielten wir ein schwerer und ein leichter löslicheres Produkt. Doch alle Versuche zur Reinigung durch Umfällen oder Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln blieben erfolglos. In einem dritten Versuch wurde das Diazoniumchlorid aus o-Anisidin angewandt. Anstelle von Äthanol wurde diesmal Methanol benutzt, weil wir beobachtet hatten, daß sich die Kalilauge in Methanol-Pyridin-Gemisch besser löst als in Athanol-Pyridin. Die Diazoniumsalzlösung wurde der alkalischen Dihydrazonlösung langsam unter Rühren und Kühlen zugesetzt. Die Kupplung setzte sofort ein unter Rotfärbung des Reaktionsgemisches. Nachdem das Diazoniumsalz zugesetzt war, wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 14 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein roter Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und in heißem Pyridin gelöst. Zu der heißen Pyridinlösung wurde ein Gemisch von Alkohol und Wasser (5:1) bis zur beginnenden Trübung zugegeben.

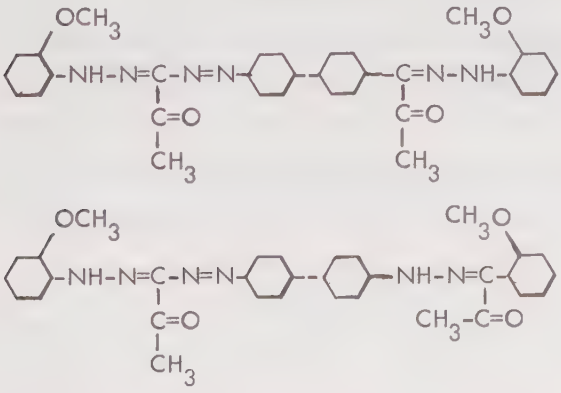
Beim Abkühlen schied sich der Hauptteil des Farbstoffes wieder aus. Dieser Prozess wurde fünfmal wiederholt. Dann ergab ein Papierschromatorgrafischer Test (Fliesmittel: Pyridin-Alkohol 3:1) Einheitlichkeit. Die Substanz bildete nun ein rotes amorphes Pulver vom Smp. 142°-145° C. Sie war schwer löslich in Äthanol, in Pyridin und Dimethylformamid mit roter Farbe. In konz. Schwefelsäure zeigte sie blaugrüne Halochromie. Die Lösung in Dimethylformamid zeigte ein Spektrum mit kräftigen Absorptionsmyximum bei 496 mμ und einem kleineren Bukel bei 380 mμ. Das Spektrum sah dem des Kupplungsproduktes (16) nicht unähnlich (vgl. für (16) 493 mμ und 341 mμ in Pyridin). Für das erhoffte Diformazan war die Summenformel $C_{32}H_{30}N_8O_4$ zu erwarten. Die erhaltenen Werte für (C, H, N) sprachen aber zweifelsfrei für $C_{32}H_{30}N_6O_4$ und somit für die Konstitutionsformel:



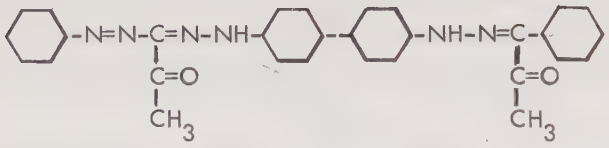

(27)

Wieder einmal hat also bei der 2. Kupplung Stickstoffabspaltung unter Arylierung des Hydrazonrestes stattgefunden.

Diese Substanz ist isomer mit dem Produkt, welches wir bei der Reaktion zwischen Benzidintetrazoniumdichlorid und 2 mol Acetylglyoxylsäureester-o-methoxyphenyilhydrazon erhalten hatten (vgl. S. 24 ):



Zur Abrundung haben wir auch noch die Kupplung mit Phenyldiazoniumchlorid selbst durchgeführt, wiederum unter den gleichen Bedingungen wie beim Diazoniumsalz aus o-Anisidin. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch mehrfaches fraktioniertes Ausfällen aus der Pyridinlösung durch Wasserzusatz. Schließlich lag ein rotes Pulver vom Smp. 140-143° vor, welches sich in Pyridin gut, in Eisessig mäßig und in Alkohol schlecht mit roter Farbe löste. Konz. Schwefelsäure rief grüne Halochromie hervor. Die Analyse zeigte, daß wiederum bei der doppelten Kupplung ein Mol Stickstoff abgespalten worden war, das heißt, es hatte wiederum auf der einen Seite Formazanbildung und auf der anderen Seite Arylierung stattgefunden. Die Konstitution entspricht daher völlig derjenigen des Produktes aus diazotiertem o-Anisidin:



Bis zu diesem Punkt wurden bei dieser Arbeit in vier Fällen Arylierungen an Stelle von Azokupplungen beobachtet. Alle Arylierungen fanden bei Kupplungen in der zweiten Stufe entweder eines Dihydrazons oder bei tetrazotiertem Benzidin statt. Bei den Versuchen zur Synthese von Diformazanen sind bisher folgende Reaktionen festgestellt worden:

1.) Es kann sich das Diformazan bilden. Solche Fälle hat W. Ried [1.)] beobachtet als er Benzaldehyd-2-phenylhydrazone tetrazotierte Diaminobiphenylen-Verbindungen kuppelte. Er arbeitete dabei mit Pyridin als Lösungsmittel und mit sehr wenig Wasser.

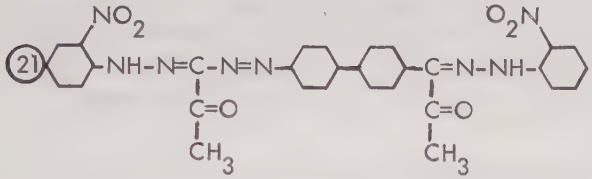
2.) Die Reaktion bleibt bei dem Kupplungsprodukt 1:1 stehen, wobei die zweite Diazoniumgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Dieser Fall kann nur

---

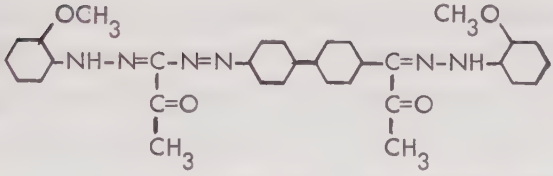
1.) W. Ried und Gieck Ang. Chem. 64 391 (1952)

dann eintreten, wenn man mit tetrazotiertem Benzidin oder substituierten Biphenylentetrazoniumsalzen arbeitet.[1.)]

3.) Die Formazanbildung mit Tetrazoniumsalzen bleibt auf der ersten Stufe stehen und die zweite Diazoniumgruppe des Benzidintetrazoniumsalzes wird durch die Hydrazongruppe des eingesetzten Hydrazons ersetzt. Auf diese Weise entstanden die Produkte



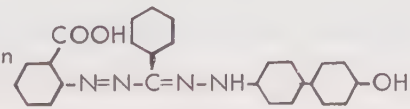
und



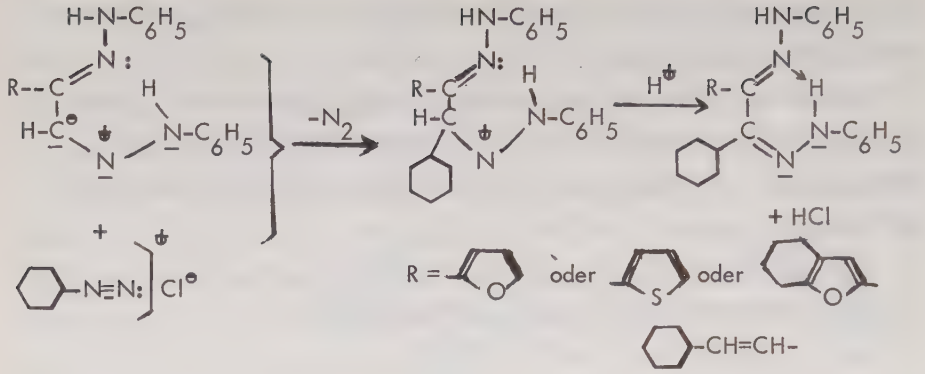
4. Setzte man statt tetrazotiertem Benzidin das Dihydrazon (2) und zwei Mol eines Diazoniumsalzes ein (siehe S. ) so konnte ebenfalls nach der Formazankupplung 1:1 in der zweiten Stufe Arylierung eintreten. Dies war beim Kupplungsprodukt (27) und (28) der Fall. (siehe S. 22).

Nun stehen wir mit unseren arylierten Substanzen nicht allein da. Wenn auch solche Reaktionen bisher bei doppelter Kupplung noch nicht beobachtet wurden, so gibt es doch Fälle, die unseren Reaktionen bemerkenswert ähnlich sind. Das eine publizierte Beispiel stammt von W. Ried und Mitarbeitern.[2.)] Er versuchte, Phenylosazone von einfach substituierten Glyoxylen mit Diazoniumsalzen unter den für die Formazanbildung üblichen Bedingungen zur Reaktion zu bringen. Dabei gab es heftige Stickstoffentwicklung, und es trat Kupplung zu den entsprechenden Phenylosazonen von α,ß-Diketonen ein. W. Ried formuliert folgendermaßen:

---

1.) K. Tauß hat dies an eindeutig gezeigt.  vgl. S. 2

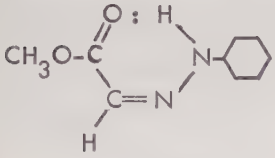
2.) W. Ried und K. Sommer Ann. 611 108 (1958)




W. Ried ist der Ansicht, daß Formazanbildung nicht nur wie bekannt unmöglich ist, wenn der Iminowasserstoff durch eine Alkyl- oder Arylgruppe ersetzt ist, sondern auch, wenn er durch Chelatbildung blockiert ist. Es tritt dann eine Ausweichreaktion ein. Nach W. Ried wären also derartige Verbindungen nur schwer oder gar nicht in der Lage, zum Formazan zu kuppeln. Die Formulierung, wie sie oben gerade gegeben wurde, gilt allerdings zunächst nur für den sauren Bereich. Es ist nicht sicher, ob die Chelatbildung auch im alkalischen Bereich erfolgt. Die Chelatbildung kann im allgemeinen nur in der cis-Konfiguration erfolgen. Daß Aldehydarylhydrazone in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen zu Formazanen kuppeln, die Hydrazone sekundärer Hydrazine dagegen nicht, erklärt sich sehr wahrscheinlich daher, daß in alkalischem Medium bis zu einem bestimmten Gleichgewicht bei den Arylhydrazonen Entprotonierung der Iminogruppe stattfindet, was bei den sekundären Hydrazonen unmöglich ist. Bei der Entprotonierung der Iminogruppe entsteht das Azeniat-Auxochrom, welches ein sehr starker Elektronendonor ist. Dadurch wird die Kupplungsfreudigkeit der Azomethingruppe verstärkt. Die sekundäre Aminogruppe in den sekundären Hydrazonen ist ein wesentlich schwächerer Elektronendonor als die Azeniatgruppe. Ihr Einfluß reicht nicht aus, um die Kupplung an der Azomethingruppe herbeizuführen.

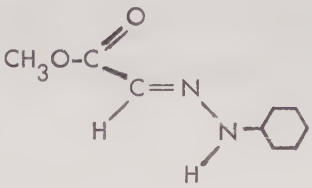
Diese Auffassung läßt den Befund von W. Ried an seinen Glyoxyalosazonen verständlich erscheinen. Durch die Wasserstoffbrückenbildung wird die Entprotonierung erschwert und damit die Fähigkeit zur normalen Azokupplung herabgesetzt.

Diese Bemerkungen sollen keine endgültigen Aussagen sein, sondern nur als plausible Diskussionsgrundlagen gewertet werden. Wie vorsichtig man mit der Interpretation der Befunde auf diesem Gebiet sein muß, zeigt eine Arbeit von M. Busch.[1.] Sie befaßten sich zuerst mit der Zuordnung von cis- und trans-Konfigurationen zu einigen Paaren von isomeren Glyoxyalhydrazonen:



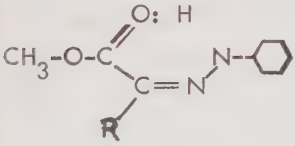
α-Form
cis-syn

und

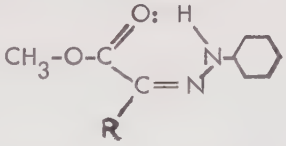


ß-Form
trans-anti

Sie gaben der jeweils höher schmelzenden Form die Bezeichnung "α", und die niedriger schmelzende Form nannten sie die ß-Form. Sie versuchten nun durch das Verhalten von Derivaten folgender Art:



und



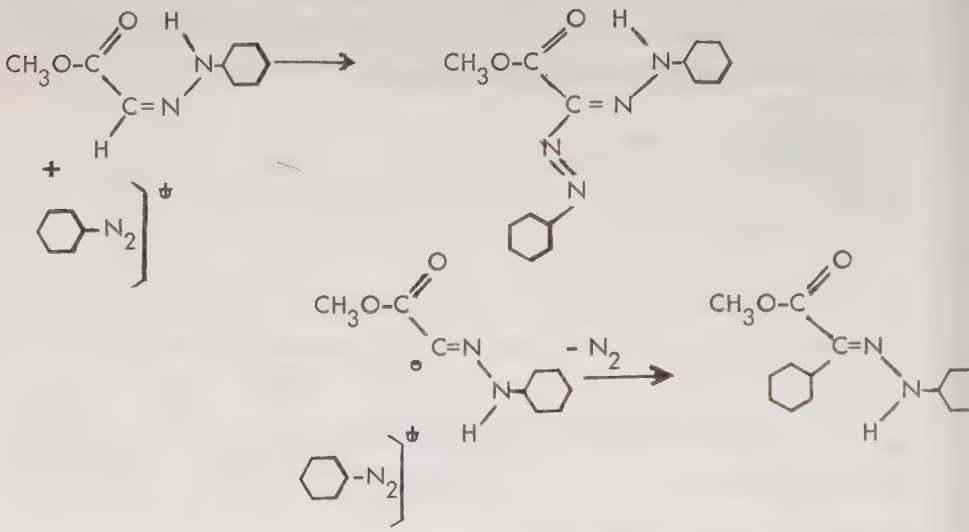
R = $-CH_3$, -Br

die isomeren Formen nach cis- und trans-Konfiguration zu bestimmen. Sie trauten den ortho-Substituenten -R die zwingende stereochemische Wirkung zu, welche eine Form unterdrückt. Tatsächlich kommt bei den so ortho-substituierten Hydrazonen fast nur die ß-Form vor, aber nicht wegen der Stereochemie. Ernster dagegen ist die Tatsache zu nehmen, daß die ß-Formen der Hydrazonsäuren anscheinend stärkere Säuren sind als diejenigen der α-Formen. Aber von da aus läßt sich nicht ohne weiteres auf die Hydrazonester schließen.

---

1.) M. Busch und V. Achterfeldt und H. Seufert; J.pr.Chem. (1) 592 15 (1915).

M. Busch und R. v. Beust[1.)] fanden nun später, daß beim Kuppeln mit Diazoniumsalzen die α-Formen Formazane liefern, während die ß-Formen Hydrazonen von Aryl-glyoxylsäureestern gaben:



Für dieses unterschiedliche Verhalten geben die Autoren keine Erklärung. Bei den α-Formen erscheint eine Wasserstoffbrückenbildung möglich (siehe Formeln oben). Man sollte eigentlich erwarten, daß, wie bei den Glyoxyalosazonen, die α-Form keine Formazan liefert und hier Arylierung eintritt. So stellt sich die Frage, ob die Annahme, daß die α-Formen cis- und die ß-Formen trans-Struktur haben, richtig ist. Solange diese Frage nicht einwandfrei beantwortet ist, bleiben die Schlußfolgerungen von M. Busch und R. v. Beust hypothetisch.

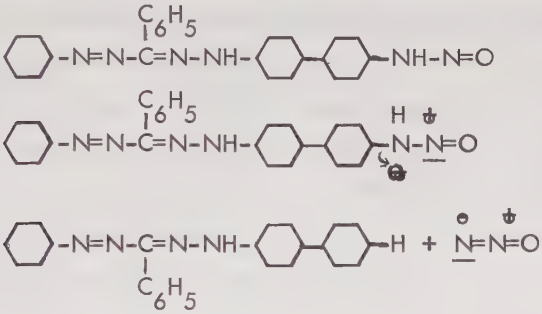
Unbeantwortet bleibt bei allen diesen Arylierungsvorgängen auch die Frage, warum das Diazoniumion in diesen Fällen in relativ kurzer Zeit Stickstoff abspaltet, wo unter dem betreffenden ph und bei 0° C das Diazoniumsalz bei Abwesenheit der passiven Komponente nicht in größerem Maße zersetzt wird.

Bei den Kupplungsreaktionen von tetrazotiertem Benzidin mit Benzaldehydphenylhydrazonen liegt die Sache etwas anders. Diese Hydrazone sind nicht übermäßig gut löslich, und noch weniger sind es die Kupplungsprodukte der ersten Stufe. Deshalb verwendete W. Ried bei seinen Versuchen zur Synthese von Diformazanen sehr

---

1.) M. Busch und R. v. Beust B. 58 442 (1925)

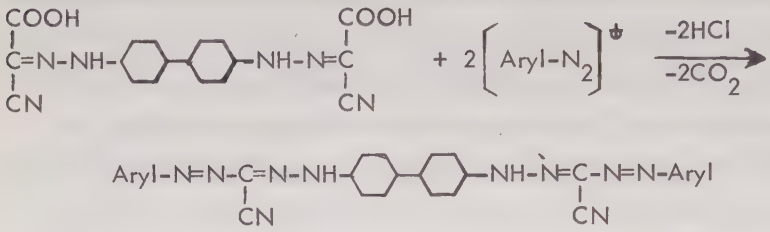
wenig Wasser und viel Pyridin. K. C. Tsou, C. Cheng und A.M. Seligmann wendeten als Lösungsmittel bei derartigen Reaktionen Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran an. Dabei machten sie eine sehr merkwürdige Beobachtung. Die Ausbeuten an den gewünschten Diformazanen waren sehr gering. In der Hauptsache entstanden Kupplungsprodukte 1:1, wobei die zweite Diazoniumgruppe nicht durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wurde, sondern gegen Wasserstoff ausgetauscht wurde. Die Autoren nehmen an, daß sich aus der Diaozoniumsalzgruppe eine Nitrosamingruppe bildet (siehe auch Holzach), deren Wasserstoff an den Benzolkern wandere unter Eliminierung von $N_2O$.



Dieser Deutungsversuch ist nur als Hypothese zu werten. Nicht ausgeschlossen ist, daß der Ersatz der Diazoniumgruppe durch Wasserstoff auf die reduzierende Wirkung des Dimethylformamid beziehungsweise des Tetrahydrofuran zurückzuführen ist.

Nun faßten wir folgenden Arbeitsplan ins Auge: Tetrazotiertes Benzidin sollte mit zwei Mol Cyanessigsäure zum Bis-(cyan-glyoxylsäure-phenylhydrazon) kombiniert werden:

Dieses Produkt sollte dann mit 2 Mol eines Diazoniumsalzes in ein Diformazan überführt werden:

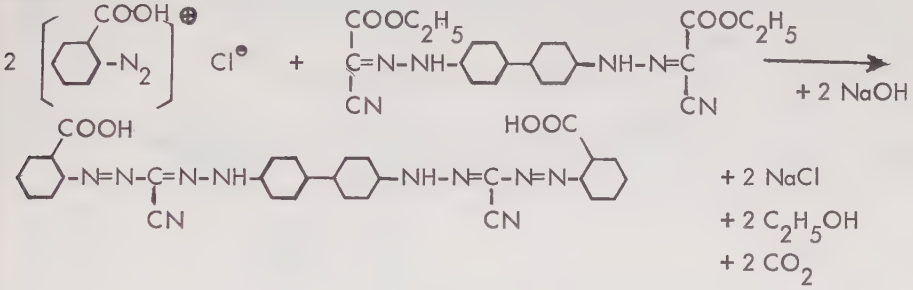



Dabei war uns von Anfang an bewußt, daß bei der ersten Reaktion analog zur Kupplung von Benzidintetrazoniumsalz mit Acetessigester Polyformazane als Nebenprodukte entstehen können. Läßt man Benzidintetrazoniumchlorid auf eine alkalische Lösung von Cyanessigsäure im Molverhältnis 1:2 einwirken, so fällt zunächst ein gelber Niederschlag aus, der bei längerem Stehen infolge der Bildung von Polyformazanen rot wird. Diese Rotfärbung tritt bei ph-Werten über 8 rascher ein und ebenso bei steigender Temperatur. Am besten ging die Reaktion dann, wenn 0,01 Mol (1,8 g) Benzidin in 100 ml 0,1 n HCl mit 0,02 Mol (1,4 g) $NaNO_2$ in der üblichen Weise tetrazotiert wurden und dann die Tetrazoniumsalzlösung langsam in eine Lösung von (1,8 g) (geringer Überschuß über 0,02 Mol) Cyanessigsäure in 100 ml Wasser und 2 g NaOH zugegeben wurde. Zunächst fiel dann ein gelber Niederschlag aus. Sobald die Rotfärbung sich zu zeigen begann, wurde rasch abgesaugt und der Rest der Reaktionsflüssigkeit durch Auswaschen mit Alkohol entfernt. Zur Vorreinigung wurde das Rohprodukt in alkalischem Alkohol gelöst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit verd. HCl die Dicarbonsäure wieder ausgefällt. Dieser Prozeß wurde viermal wiederholt. Dann wurde in Dioxan gelöst und etwa das gleiche Volumen Alkohol zugegeben. Nach längerem Stehen im Eisschrank schied sich das Produkt in Form eines amorphen gelben Pulvers vom Smp. $218^{\circ}$-$220^{\circ}$ aus. In Alkohol und Eisessig war die Substanz nur mäßig löslich, gut löslich in Pyridin, Dimethylformamid, Dioxan und alkoholischem Alkali mit gelber Farbe.

Für die erwartete Disäure der Summenformel: $C_{18}H_{12}N_6O_4$

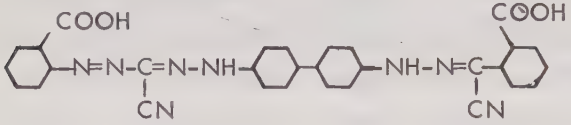
| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| berechnet sich | 57,5 | 3,5 | 22,2 |
| gefunden wurde | 60,2 | 4,7 | 19,4 |

Diese Werte stimmen überraschend gut auf die Formel: $C_{22}H_{20}N_6O_4$, das heißt, auf den Diäthylester (60,6% C 4,6% H 19,4% N). Die Veresterung muß während des Ausfällens aus der alkalisch alkoholischen Lösung mit verd. Salzsäure und bei der Reinigung in Dioxan-Alkohol vor sich gegangen sein. Damit war unsere Absicht, die Disäure zu erhalten, vereitelt. So mußte nun versucht werden, aus dem Diester durch Kuppeln mit 2 Mol diazotierter Anthranilsäure ein Diformazan zu erhalten.



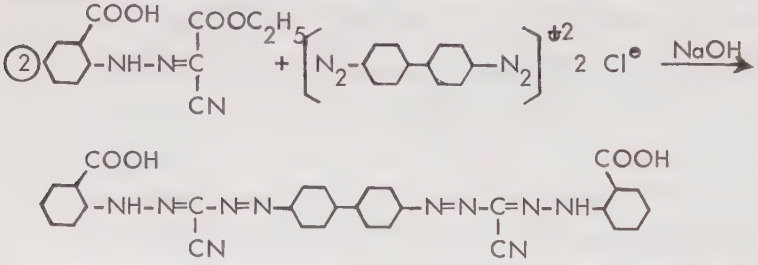

0,01 Mol (4,3 g) des Diesters wurden in starker methanolischer Kalilauge gelöst und die Diazoniumsalzlösung aus 0,02 Mol (2,7 g) Anthranilsäure zutropfen gelassen. Sofort fiel ein roter Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Methanol ausgewaschen. Beim Behandeln mit Dioxan ging der größte Teil mit roter Farbe in Lösung, während ein blauroter Rückstand ungelöst blieb. Nachdem dieser mit Dioxan gründlich ausgewaschen war, blieb ein schwarzes Pulver übrig, das bei 340° noch nicht geschmolzen war. Es löste sich in Pyridin und in Dimethylformamid mit blaustichig roter Farbe; mit konz. Schwefelsäure zeigte es blaugrüne Halochromie. Wir haben das Spektrum in Dimethylformamid ausgemessen. Im langwelligen UV befindet sich eine nur mäßig hohe Bande mit Maximum bei 363 mμ. Sie sinkt zu einem Minimum bei 427 mμ ab. Dann steigt ziemlich steil ein stark

ausgebildete Bande zu einem Maximum bei 499 mμ auf. Auf dem absteigenden Ast dieser Bande befindet sich eine Schulter bei 524 mμ. Vermutlich war der in Dioxan rot lösliche Anteil das Kupplungsprodukt 1:1 und die in Dioxan unlösliche blaustichig rote Substanz ein Kupplungsprodukt 2:1, wobei offen blieb, ob es sich um das Diformazan handelt oder um ein unter Stickstoffabspaltung entstandenes Arylierungsprodukt der Konstitution:



Die Ausbeuten - - 30 mg aus 4,3 g Diester - waren jedoch derartig gering, daß der Methode normalerweise keine präparative Bedeutung zukommt, selbst wenn es sich um das Diformazan handeln sollte.

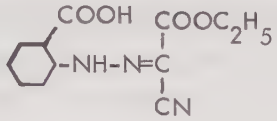
Wir versuchten daher den umgekehrten Weg einzuschlagen:



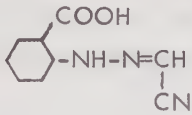
Das Diformazan ist hier in der tautomeren Form symbolisiert. Das Cyanessigester-o-carboxyphenylhydrazon ist bereits 1894 von F. Krückeberg beschrieben worden.[1] Er hatte das Präparat durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Cyanessigester in Alkohol bei Gegenwart von Na-Acetat erhalten. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhielt er gelbe Nadeln vom Smp. 201° C. Die Ausbeuten waren fast quantitativ. Wir stellten das Cyanessigester-o-carboxyphenylhydrazon nun nach dieser Methode her und versuchten es im Verh. 2:1 mit tetrazotiertem Benzidin zu kombinieren. Der Kupplungsversuch, bei dem das Hydrazon und tetrazotiertes Ben-

1.) F. Krückeberg l. pr. Chem. 49 321 (1894)

zidin in methanolisch-wässrigem Alkali im Molverhältnis 2:1 eingesetzt wurde, ergab ein ähnliches Resultat wie der vorhergehende Ansatz. Es wurde in der Hauptsache ein in Dioxan mit roter Farbe lösliches Produkt erhalten, neben sehr wenig in Dioxan unlöslicher Substanz. Die Ausbeute war wieder derartig gering, daß es nicht lohnend erschien, die Darstellung dieses Präparates weiter zu bearbeiten. Deshalb wurde der erste Teil des Ansatzes, der zur Vorstufe des Hydrazons geführt hatte, etwas geändert. Nach der Vorschrift von F. Krückeberg wird diazotierte Anthranilsäure in schwach saurer Lösung auf Cyanessigester gekuppelt. Stattdessen wurde jetzt alkalische Lösung und Cyanessigsäure gewählt. Das ändert auch die Vorstufe. F. Krückeberg erhielt das gelbe Produkt:



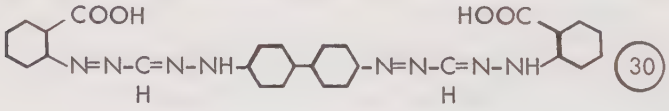
Wir dagegen erhielten jetzt ein rotes Produkt, wahrscheinlich:



Dieses wurde aber nicht isoliert, sondern mit der alkalischen Lösung gleich weiterverwendet.

0,04 Mol (5,6 g) Anthranilsäure wurden in 100 ml 0,1 n HCl mit der äquivalenten Menge $NaNO_2$ diazotiert. Eine andere Lösung von 0,04 Mol (4,4 g) Cyanessigsäure in 100 ml 5%iger Natronlauge wurde auf $0^{\circ}$ gebracht und dann unter Rühren und Kühlen langsam mit der Diazoniumsalzlösung gekuppelt, wobei Gasentwicklung beobachtet wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung filtriert und das rote Filtrat weiterverwendet. Daneben wurden 0,01 Mol (1,8 g) Benzidin in 100 ml 0,1 n HCl mit einer Lösung von 0,02 Mol (1,4 g) $NaNO_2$ in 50 ml Wasser diazotiert. Diese wurde dann unter Rühren und Kühlen der roten Lösung zugesetzt. Es fiel sofort ein blauroter Niederschlag aus. Nachdem alles zugegeben war, wurde

noch 15 min gerührt und gekühlt. Dann wurde mit verd. HCl neutralisiert und abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Methanol gewaschen. Dann wurde das Waschen mit Dioxan fortgesetzt, bis der Rückstand keine löslichen Anteile mehr enthielt. Er wurde aus Dimethylformamid mit Alkohol unter Kühlen mehrmals umgefällt. Danach lief die Substanz in einem Papierchromatogramm in Dimethylformamid-Dioxan einheitlich. Sie war bei 360° noch nicht geschmolzen. Sie löste sich in Pyridin und Dimethylformamid mit blauroter Farbe und war in Dioxan und Methanol unlöslich. In konz. Schwefelsäure löste sie sich mit blauer Farbe. Von der Substanz aus dem ersten Ansatz mit Biphenylen-p,p'-di-azo-di-cyanessigester unterschied sie sich durch ihr Spektrum. Dieses war ganz einfach gebaut. Auf ein Absorptionsminimum bei 440 mu folgte bei 542 mu ein schön ausgebildetes Absorptionsmaximum. Dagegen besaß die Substanz aus dem ersten Ansatz bei 363 mμ eine schwach ausgeprägte Absorption, ein Minimum bei 427 mμ, dem ein Maximum bei 499 mμ mit einer Schulter bei 524 mμ folgte. Gemessen wurde in Dimethylformamid. Von der Substanz aus dem letzten Ansatz wurde eine Analyse angefertigt, welche Werte (C, H, N) auf die Summenformel: $C_{28}H_{22}N_8O_4$ gab. Dies würde bedeuten, daß bei der Reaktion die Cyanogruppen verseift und abgespalten wurden.

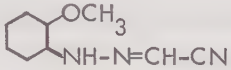



(30)

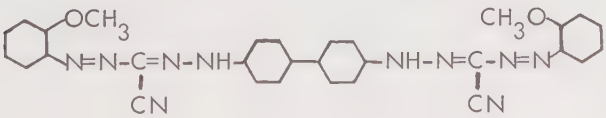
Wurde die Substanz in Dimethylformamid gelöst und die Lösung mit Kupfer-, Nickel- oder Kobalt-acetat versetzt und leicht erwärmt, so fielen die Komplexe als schwarze unlösliche Substanzen aus, welche auch in Pyridin nicht mehr löslich waren.

Als nächstes wurde versucht, 1,1'-di-o-Methoxyphenyl-3,3'-dicyano-5,5'-biphenylen-diformazan herzustellen. Als Vorstufe dazu sollte o-Methoxyphenyl-azo-cyanessigsäure dienen. Für diese Substanz fand sich in der Literatur keine Beschreibung und auch keine eines sonst zur Kupplung zu einem solchen Diformazan geeigneten Hydrazons. So mußte das Hydrazon, das hier die Vorstufe bilden sollte, auf jeden Fall erst analysiert werden. Für den folgenden Ansatz wurden (1,8 g) 0,021

Mol Cyanessigsäure, in 100 ml Wasser zusammen mit 3 g NaOH gelöst, bereit gehalten für die Reaktion mit einer Lösung von Diazoniumsalz aus 0,02 Mol (2,6 g) o-Anisidin, diazotiert in 100 ml Wasser und 2 ml konz. HCl mit 0,02 Mol (1,4 g) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser. Das Diazoniumsalz wurde wie gewöhnlich zu der Na-Cyanacetat-Lösung unter Rühren und Kühlen zugegeben. Der leichte Überschuß an Cyanessigsäure diente dazu, die Bildung von 1,5-o-Methoxyphenyl-cyanoformazan zu unterdrücken. Ganz gelingt dies nicht, weil das Hydrazon sehr leicht weiterkuppelt. Das Formazan fiel zuerst aus, als der aus dem Reaktionsgemisch abfiltrierte Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es wurde abfiltriert und der Rest aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Das gab rote Nadeln vom Smp. 115°-117°. Die Substanz war in Alkohol, Eisessig und Benzol mit roter Farbe löslich, ebenso in wässrigem Alkali. Die Analyse gab Werte für die Formel $C_9H_9N_3O$ (31).



Mit (3 g) 0,02 Mol o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril wurde nun die nächste Kupplung ausgeführt. Die Substanz wurde in 100 ml einer 2%igen methanolischen NaOH-Lösung gelöst. Andererseits wurden 0,01 Mol (1,8 g) Benzidin wie schon beschrieben tetrazotiert und in kleinen Portionen in die gekühlte alkalische Lösung unter Rühren gegeben. Darauf bildete sich sofort ein schwarzer Niederschlag und fiel aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Dioxan gewaschen, bis das Lösungsmittel sich nicht mehr färbte. Dann wurde die Substanz in Dimethylformamid gelöst und auf Zugabe von Alkohol im Eisschrank langsam wieder ausgefällt. Diese Reinigung wurde mehrmals vorgenommen, bis die Substanz in einem Papierchromatogramm in Dimethylformamid-Dioxan als Fließmittel einheitlich lief. Sie war in Pyridin und Dimethylformamid mit blauroter Farbe und in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. In Dioxan, Alkohol und Eisessig war sie nicht löslich.



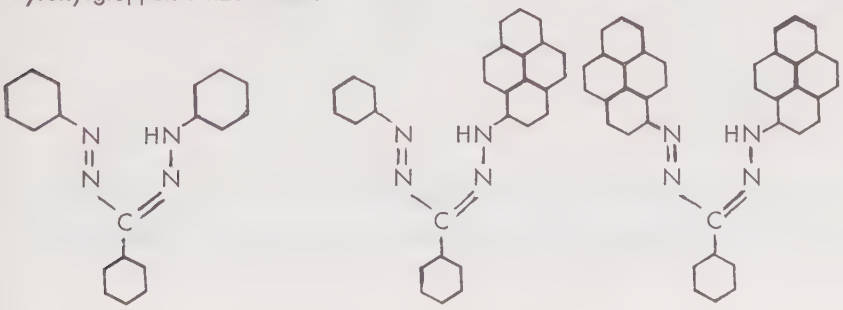
(32)

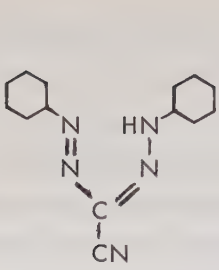
Die Analyse gab Werte, die auf die Formel $C_{30}H_{24}N_{10}O_2$ (560,6) (32) weisen. Damit wurde die letzte Reihe der Bemühungen, zu Diformazanen zu gelangen, beendet. Sie zeigte, wie sich kleine Änderungen an den Vorstufen bemerkenswert auf die Struktur der Endprodukte auswirken können. In diesem Fall kam es darauf an, die Verseifung der vorletzten Vorstufe zur letzten Vorstufe zu umgehen. Zuerst wurde ja versucht, Diformazane aus zwei Mol Acetessigester und einem Mol tetrazotiertem Benzidin und anschließender Kupplung mit o-substituierten Phenyldiazoniumsalzen aufzubauen. Dies gelang jedoch nicht, weil der Dihydrazon-diester sich in kalter alkoholischer Alkali nur unvollständig und einmal verseifen ließ. In der Hitze aber pflegte er sich in eine völlig unlösliche Substanz zu verwandeln. Ebenso wenig gelang die umgekehrte Synthese, die mit Substanzen aus o-substituierten Phenyldiazoniumsalzen und Acet- oder Cyanessigester arbeitete. Die einzige Ausnahme davon bei dem o-Carboxyphenylhydrazon wog nicht viel. Wenn man aber statt Cyanessigsäureester beispielsweise Cyanessigsäure nahm, liefen die Reaktionen ungefähr wie erwartet.

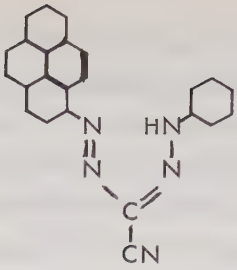
Die Verwendungsmöglichkeiten dieser Formazane sind beschränkt. Es zeigte sich jedoch, daß sie als Farbstoffe dienen können, indem sie sich auf der Baumwollfaser kuppeln lassen. Würden sie mit wasserlöslich machenden Sulfogruppen versehen, so würden sie bestimmt als substantive Farbstoffe gelten können. Auf Baumwollfaser gekuppelt vertrugen die Kupplungsprodukte 1:2 auch starke Mengen Licht gut, während diejenigen 1:1 ausblichen. Die Komplexe besonders der Diformazane dürften außerordentlich hohe Schmelzpunkte haben. Von den Formazanen, die gleichzeitig Hydrazongruppen enthalten, wurde festgestellt, daß sie in Wachs und Paraffinen leicht löslich sind.

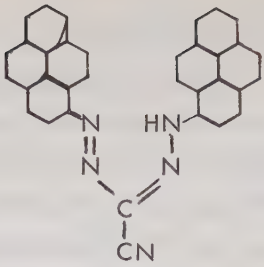
## II. Kapitel
## Einleitung und Problemstellung

Im ersten Kapitel des Hauptteiles war als Ziel angegeben worden, Modelle für substantive Farbstoffe zu finden. Die Biphenylendiformazane hatten sich als solche erwiesen. Um Modellsubstanzen im weiteren Sinne ging es auch in diesem Kapitel. Die hier synthetisierten Substanzen sollten der Untersuchung über das Verhalten von Formazylsystemen dienen, wenn diese mit höher kondensierten Kohlenwasserstoffresten verbunden werden. Wir versuchten, bei einfachen Formazanen die Substituenten der 1- und der 5-Stellung durch solche Kohlenwasserstoffe zu ersetzen. Solche Modelle anzufertigen war schon deshalb nötig, weil nicht ohne weiteres erkennbar war, welche Diazoniumsalze beispielsweise mit welchen Hydrazonen kuppeln. Durch die Vielgestaltigkeit des Ausgangsmaterials nämlich der Hydrazone und die Vielzahl der Faktoren, die die Reaktionsbedingungen ändern können, ist die Kupplung mit all ihren Neben- und Ausweichreaktionen recht unübersichtlich geworden. Für die Synthese stand zufällig 3-Aminopyren bequem zur Verfügung und mit diesem wurde nun gearbeitet. Es ging darum, herauszufinden, ob und unter welchen Bedingungen sich Formazane damit herstellen lassen. Da Pyrenylformazane überhaupt noch nicht beschrieben worden waren, wurde versucht, eine Reihe von solchen Substanzen analog zu einer entsprechenden Reihe einfacher bekannter Formazane mit Phenylgruppen in 1- und 5-Stellung aufzustellen. Dabei sollte jedesmal bei der neuen Reihe eine der Phenylgruppen durch eine Pyrenylgruppe ersetzt werden. Für symmetrische Substanzen wurde versucht, auf beiden Seiten Pyrenylgruppen einzuführen:

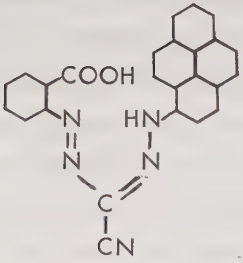


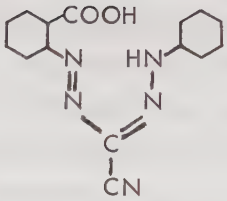


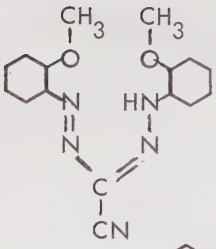


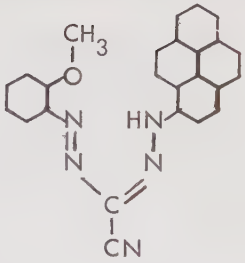


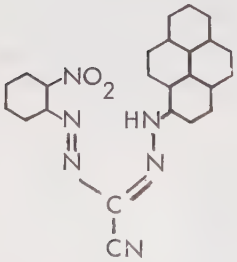
ferner

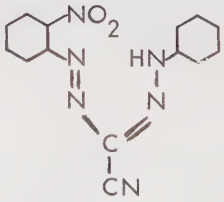












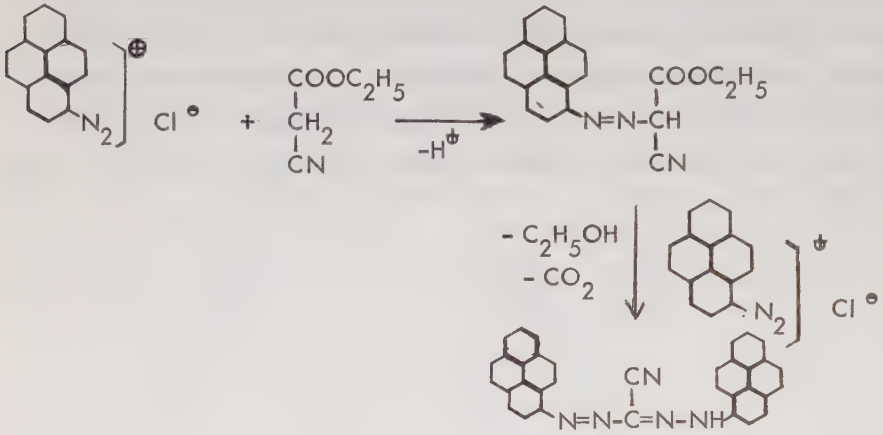
Es sollte der bathochrome Effekt des Ersatzes von Phenylgruppen in 1- und 5-Stellung durch kondensierte Ringsysteme ermittelt werden. Zu erwarten war, daß die Ver-

größerung der Substituenten in 1- und 5-Stellung sich viel stärker bathochrom auf die Farbe auswirken würde als Auxochrome an den Phenylsubstituenten. Ferner sollte die Einführung einer zweiten mehrkrenigen Kohlenwasserstoffgruppe in die 5-Stellung bei symmetrischen Formazanen einen weiteren bathochromen Sprung verursachen. Dieser sollte jedoch geringer ausfallen als der erste. Dazu galt es die Frage der Isomerie möglichst genau zu beantworten. Vergleichen konnte man ja nur Substanzen, die auch vergleichbare Konfigurationen hatten. Das heißt hier entweder "offene" oder nur "geschlossene Formen" im Sinne der Theorie von R. Kuhn.[1.)]

1.) J. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn B. 82 515 (1949)

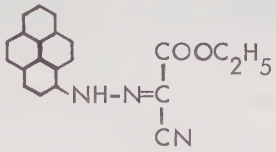
## Eigene Untersuchungen

Als erstes wurde versucht, ein symmetrisches Formazan, ausgehend von 3-Aminopyren und Cyanessigester herzustellen.




2 Äquivalente 3-Aminopyren wurden diazotiert mit verd. Schwefelsäure und der äquivalenten Menge $NaNO_2$. Diese Diazoniumsalzlösung wurde gleichzeitig mit einem Äquivalent Cyanessigester in eine alkoholische Alkalilösung bei $0^{\circ}$ C gegeben. Unter Rühren und Kühlen wurde eine Stunde reagieren gelassen. In dieser Zeit hatte sich ein rotbrauner Niederschlag gebildet. Dieser wurde abfiltriert und mit einem Wasser-Alkohol-Gemisch 1:1 gewaschen. Die Substanz zeigte in konz. Schwefelsäure violette Farbe, statt der für ein Formazan der erwarteten Konstitution mit hoher Wahrscheinlichkeit vorauszusehenden grünen oder blaugrünen Halochromie. Beim langsamen fraktionierten Ausfällen aus einer Pyridinlösung mit Alkohol-Wasser-Gemisch erwies sich, daß das Rohprodukt zum größten Teil aus einer orangegelben Substanz und außerdem aus einem roten Nebenprodukt bestand. Das rote Nebenprodukt fiel zuerst aus. Es gab keine Halochromie in konz. Schwefelsäure, war also kein Formazan. Es wurde daher verworfen. Die orangegelbe Substanz ließ sich immerhin mit Pyridin-Alkohol-Wasser für die Analyse genügend reinigen. Aus dem Filtrat nach Abtrennender orangegelben Hauptfraktion konnte noch

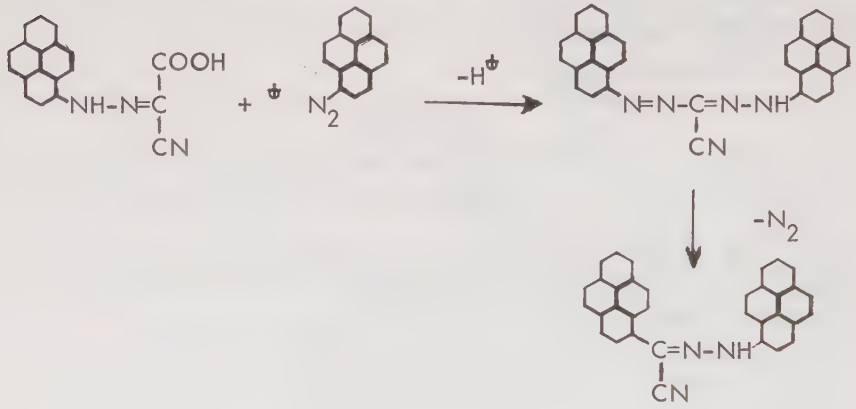
eine zweite canariengelbe Substanz isoliert werden. Sie ließ sich aus Alkohol-Wasser umkristallisieren. Sie erwies sich später als isomer mit der orangegelben Substanz. Beide Substanzen lösten sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Sie gaben aber in Dimethylformamid mit Kupferacetat keine Komplexe und waren mit $TiCl_3$ in Eisessig und konz. HCl in der Kälte nicht reduzierbar. Sie waren also auch keine Formazane. Die Analysen bestätigten dies, indem sie beide auf die Formel $C_{21}H_{15}N_3O_2$ wiesen. Die orangegelbe Substanz hatte einen Smp. von 218°-220°, die canariengelbe, von der nur sehr geringe Mengen gefunden wurden, so daß es gerade für die nötigen Tests und die Analyse reichte, schmolz bei 210°-213°, nachdem sie sich von 120° an von gelb über orange nach rotorange verfärbt hatte. Die Kupplung war also in diesem Fall beim Hydrazon stehen geblieben und nicht bis zum Formazan gelaufen. $C_{21}H_{15}N_3O_2$ ist nämlich die Summenformel des Cyanglyoxylsäureesters-3-pyrenylhydrazons.




Man darf wohl annehmen, daß es sich bei den bei 218°-220° bzw. bei 210°-213° schmelzenden Formen um cis-trans-Isomere handelt.

Da der erste Versuch nicht das gewünschte Resultat gebracht hatte, wurde ein zweiter Versuch mit Cyanessigsäure unternommen. (Molverhältnis Aminopyren : Cyanessigsäure 2:1). Das 3-Aminopyren wurde wieder wie üblich diazotiert und bei 0° in alkalischer Lösung mit der Cyanessigsäure gekuppelt. Dabei fiel sofort ein Niederschlag aus, der zuerst blauschwarz und später schwarz war. 5 Minuten nach Zugabe des letzten Tropfens Diazoniumlösung war die Reaktion beendet. Unmittelbar nach dem Abfiltrieren gab der Niederschlag zunächst keine Halochromie mit konz. Schwefelsäure. Er wurde mit Dioxan gewaschen und ließ sich so in ein blaurotes Filtrat und eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers zerlegen. Dieses löste sich mit blauer Farbe in Pyridin und Dimethylformamid und blauschwarz in konz. Schwe-

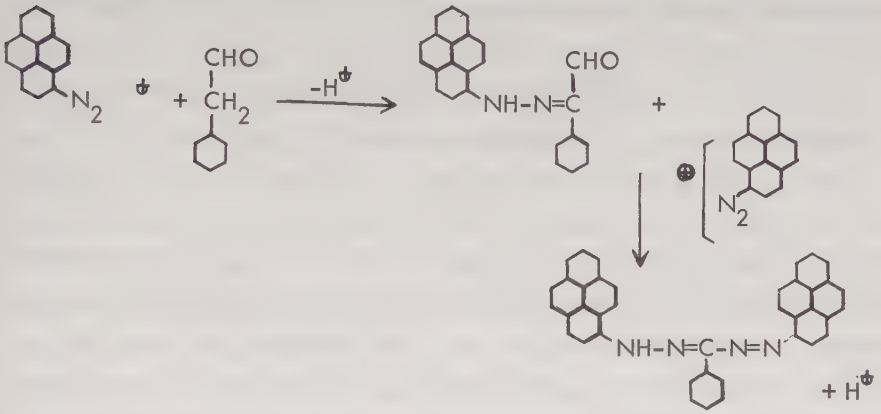
felsäure. Es gab auch einen violetten Kupferkomplex mit Kupferacetat in Dimethylformamid. Aber bei dem Versuch, es weiter aufzuarbeiten durch Fällen aus Pyridin- mit Methanol, wandelte es sich in eine Substanz um, welche in konz. Schwefelsäure blaurote Farbe zeigte und keine Kupferkomplexe und Nickelkomplexe in Dimethylformamid gab. Sie hatte einen Smp. bei 255°-257°. In Dioxan löste sie sich blaurot, in Pyridin, Dimethylformamid und in alkalischem Alkohol aber blau, und in Pyridin-Alkali mit blaugrüner Farbe (Salzbildung). Da die beiden Produkte nicht analysenrein erhalten werden konnten, können wir über die Konstitution keine Aussagen machen. Wir neigen zu der Annahme, daß es sich bei der zuletzt gebildeten Substanz um ein Diarylhydrazon handelt, welches aus dem Formazan unter Abspaltung von $N_2$ entstanden ist.




Das Filtrat vom Waschen des Rohproduktes mit Dioxan wurde noch untersucht. Daraus ließ sich mit Wasser ein Niederschlag ausfällen, der abfiltriert ein schwarzes Pulver vom Smp. 254°-257° bildete. Er löste sich in Dimethylformamid und Pyridin mit blauer Farbe und zeigte in der Mischprobe mit dem zuerst ausgefallenen Produkt keine Schmelzpunkterniedrigung. Die Substanz war also mit der oben beschriebenen identisch.

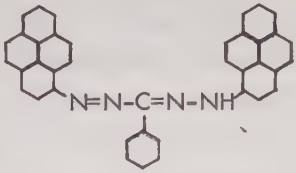
Nun wurde ein Versuch zur Synthese des 1,5-Bis(3-pyrenyl)-3-phenyl-formazans unternommen. Aus zwei Äquivalenten diazotiertem 3-Aminopyren und einem Äqui-

valent Phenylacetaldehyd sollte dieses Formazan in folgender Weise entstehen:



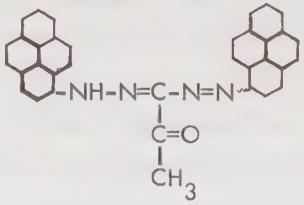

Zu diesem Zweck wurden 5 mMol 3-Aminopyren (1 g) in 100 ml Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure mit 5 mMol (0,35 g) NaNO diazotiert. Daneben wurde zu einer Lösung von 2,5 mMol (0,3 g) Phenylacetaldehyd in 100 ml Methanol eine solche von 4 g KOH in 12 ml Wasser und 50 ml Methanol zugegeben. Das Ganze wurde auf $0^{\circ}$ gebracht. In diese gelbe Lösung wurde unter Rühren und Kühlen die Diazoniumsalzlösung zufließen gelassen. Das Reaktionsgemisch färbte sich grün, und ein grüner Niederschlag fiel aus. Beim Auswaschen mit Alkohol wurde ein gelbes Filtrat (Kupplungsprodukt 1:1 ?) erhalten, während das ungelöste Hauptprodukt blaugrün war. Anschließend wurde mit Eisessig ausgewaschen. Das Filtrat war nun grün. Der nunmehr in Alkohol und Eisessig unlösliche Rückstand war jetzt blauschwarz. Er löste sich in Pyridin mit grünblauer Farbe. Durch mehrfaches Umfällen aus Pyridin durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gelang es schließlich, ein analysenreines Produkt zu erhalten. Das analysenreine Produkt bildete ein blauschwarzes Pulver vom Smp. $220^{\circ}$-$221^{\circ}$, welches sich in Pyridin und in Dimethylformamid mit grünblauer Farbe löste. Die Pyridinlösung zeigte zwei Absorptionsbanden, eine steile im kurzwelligen Gebiet mit Maximum bei 387 nm und eine niedrigere flache Bande im langwelligen Gebiet mit Maximum bei 630 nm. Beim Durchschütteln mit Natronlauge wurde die Pyridinlösung intensiv blaustichig grün (Bildung des Na-Sal-

zes). Die Lösung in konz. Schwefelsäure war gelbgrün. In Dimethylformamid bildete sich mit Kupferacetat ein grüner Komplex. Die Analysenzahlen zeigten eindeutig, daß das erwartete Formazan vorlag.



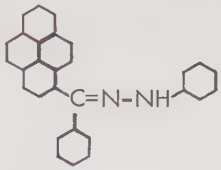
Es sei darauf hingewiesen, daß im 1,5-Bis-(3-pyrenyl)-3-phenyl-formazan erstmals ein in Lösung grünstichig blaues Monoformazan ohne Auxochrome Gruppen vorliegt. Formazane mit unsubstituierten Benzol- oder Naphthalinringen sind nur rot. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß es sich hier um eine oligomere Form des Farbstoffes handelt, während die monomere Form rot ist. Neben der blauen Substanz wurde nämlich ein rotes Produkt isoliert, das auch Formazaneigenschaften zeigte. Es wurde einige Male beobachtet, daß das blaue Produkt sich in das rote beim Aufarbeiten umwandelte.

Ein Vorversuch, durch Kuppeln aus 2 Mol diazotiertem 3-Amonopyren mit Acetessigester in alkalischem Medium das Bis-(3-pyrenyl)-3-acetyl-formazan zu synthetisieren, schlug fehl.



Es wurde ein Gemenge von verschiedenen Substanzen erhalten, die ihrem ganzen Verhalten nach, helle Farbe, keine tiefe Halochromie, Unfähigkeit zur Komplexbildung, fraglos keine Formazane waren. Keine derselben wurde analysenrein erhalten. Es darf aber wohl von der eigehenden Beschreibung des reichlich komplizierten und schwierigen Versuches Abstand genommen werden.

Nun wurde versucht, Benzaldehyd-phenylhydrazon mit diazotiertem 3-Amonopyren zu kuppeln. 0,01 Mol ( 2 g) Benzaldehyd-phenylhydrazon[1.] wurden in 100 ml Alkohol zusammen mit 3 g KOH gelöst. Andererseits wurden 0,01 Mol 3-Amonopyren (2,2 g) mit verd. $H_2SO_4$ (1 ml konz.Schwefelsäure auf 100 ml Wasser) und mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit (0,01 Mol, 0,7 g) diazotiert. Die Diazoniumlösung wurde unter Rühren und Kühlen der alkalischen Hydranzonlösung zugesetzt. Schon während des Zugebens fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde dieser abfiltriert und in siedendem Pyridin gelöst. Zu der noch heißen Lösung wurde etwas Wasser zugegeben. Beim Erkalten der Lösung fiel eine schwarze Substanz aus, die sich in Pyridin blauviolett löste. In konz. Schwefelsäure gab sie nur schmutzig graue Färbungen. Nach mehrfachem Umfällen aus Pyridin-Wasser in der angegebenen Weise wurde ein schwarzes amorphes Pulver erhalten. Dieses war unlöslich in alkoholischer Alkali und in Eisessig, löste sich aber in Pyridin und Dimethylformamid mit violetter Farbe. Die Substanz schmolz bei 125°-128°. Die Analysenwerte ergaben eine Formel: $C_{29}H_{20}N_2$, das heißt, sie stimmten auf die Formel

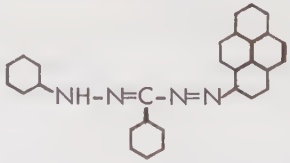



Für diese Formel spricht auch das Verhalten bei der Reduktion. Bei der Einwirkung von Zink-Staub in Eisessig konnte kein Aminopyren nachgewiesen werden. In der Reaktionsmischung wurde nämlich keine violette Fluoreszenz beobachtet im Gegensatz zu der Reduktionsmischung von 1,5-Bis-(3-pyrenyl)-3-phenylformazan, wo die Mischung kräftig fluoresziert. Die Substanz gab auch keine Komplexe in Dimethylformamid mit Cu- oder Ni-Acetat. Auffallend ist die tiefe Farbe des Produktes. Wir geben daher die Konstitutionsformel trotz der stimmenden Analyse nur mit einiger Skepsis an. Eine exakte Konstitutionsaufklärung wäre bei der Zielsetzung dieser Arbeit zu zeitraubend gewesen. Sie muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

---

1.) nach E. Fischer B. 9 897 (1876)

Darauf wurde ein zweiter Ansatz durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Mengen Ausgangssubstanzen zur Reaktion gebracht, wie beim erstenmal. Statt 100 ml Alkohol wurde die gleiche Menge Methanol als Lösungsmittel für Benzaldehyd-phenylhydrazon verwendet. Während des Zugebens der Diazoniumsalzlösung zu dem Hydrazon fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Sofort nachdem alles Diazoniumsalz zugegeben war, wurde die Reaktionsmischung vorsichtig bei $0^{\circ}$ neutralisiert mit verd. HCl. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Alkohol-Wasser im Verh. 1:1 gewaschen. Er wurde dabei blauschwarz. Diese Substanz löste sich in Pyridin violett und in Dimethylformamid rotviolett. Sie war in alkoholischer Alkali unlöslich, aber in Pyridin mit Alkali gab sie eine grünstichtig blaue Färbung. In Dimethylformamid bildete sich mit Kupferacetat ein grüner Komplex. Die Verbindung wurde mehrmals aus Pyridin-Wasser bei kräftiger Kühlung umgefällt. Proben davon wurden in Aceton-Alkohol 5:1 über eine Silikagel-Säule laufen gelassen, wobei sich herausstellte, daß das Produkt aus zwei Substanzen bestand, die sich sehr ähnlich verhalten. Doch waren die beiden dadurch voneinander trennbar, daß die eine in Aceton-Alkohol 1:1 unlöslich, die andere aber darin löslich war. Durch Auswaschen mit einem Gemisch von Aceton-Alkohol 1:1 konnte die eine Komponente entfernt werden. Das in Aceton-Alkohol unlösliche Produkt schmolz bei $191^{\circ}$-$193^{\circ}$. Es löste sich in Pyridin und Dimethylformamid mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in Dimethylformamid zeigte ein Maximum bei 368 nm und ein zweites bei 592 nm. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{29}H_{20}N_4$, das heißt, auf das erwartete 1,3-Diphenyl-5-(3-pyrenyl)-formazan.




Für die Formazylstruktur spricht auch das Auftreten violetter Fluoreszenz beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig. 3-Amonopyren fluoresziert nämlich intensiv violett.

Nun wurde versucht, die gleiche Reaktion mit Benzaldehyd-o-carboxyphenylhydrazon durchzuführen. Dazu wurde Phenylhydrazin-o-carbonsäure-hydrochlorid nach E. Fischer[1.] dargestellt durch Umsatz von diazotierter Anthranilsäure mit Natriumsulfit zu o-carboxyphenyldiazoniumsulfonat und Reduktion des letzteren mit Zink-Staub und Eisessig zum entsprechenden Hydrazinsulfonat und anschließender Hydrolyse mit Salzsäure. Ebenfalls nach einer Vorschrift von E. Fischer[2.] erfolgte der Umsatz des Phenylhydrazin-o-carbonsäurechlorhydrates mit Benzaldehyd zu Benzaldehyd-phenylhydrazin-o-carbonsäure. Gereinigt wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser.

0,02 Mol (4,8 g) des Hydrazons wurden in 100 ml Alkohol zusammen mit 4 g KOH gelöst und mit einer Diazoniumsulfatlösung aus 0,02 Mol (4,2 g) Aminopyren versetzt. Schon während des Zugebens der Diazoniumlösung perlte aus der Reaktionsmischung Gas ab, und ein brauner Niederschlag fiel aus. Dieser wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das dabei erhaltene Filtrat zeigte gelbe Farbe. Der Rückstand wurde in Pyridin gelöst. Auf Zusatz von Alkohol fiel dann ein schwarzer Niederschlag langsam aus, während das Filtrat rot war. Die dunkle Substanz wies in konz. Schwefelsäure grünblaue Halochromie auf. Sie war bei 340° noch nicht geschmolzen. Sie ließ sich weder umkristallisieren noch durch Umfällen in analysenreine Form bringen. Aus dem roten Filtrat konnte mit Wasser eine rote Substanz gefällt werden. Sie löste sich ebenfalls grünblau in konz. Schwefelsäure. Auch diese rote Substanz konnte aber nicht ausreichend gereinigt werden. Weder sie noch das schwarze, in Dimethylformamid rot lösliche Produkt gaben einen Kupferkomplex in Dimethylformamid. Wir müssen deshalb annehmen, daß beide Substanzen keine Formazane waren. Wir haben daher von einer weiteren Bearbeitung Abstand genommen. Das gelbe Filtrat vom ersten Waschen des Rohproduktes wurde auch untersucht. Es war durchaus nach längerem Stehen eine gelbe Substanz ausgefallen. Diese wurde in heißem Alkohol gelöst und sollte unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert werden. In der Hitze jedoch zersetzte sie sich und fing an, violett zu

---

1.) E. Fischer B. 13 681 (1880)
2.) E. Fischer B. 35 2315 (1902)

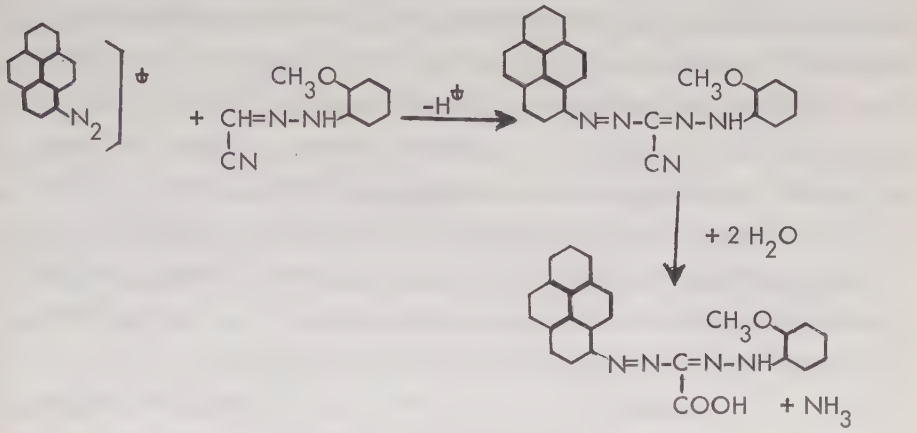
fluoreszieren. Die violett fluoreszierende Substanz war leicht löslich in Alkohol. Vermutlich handelte es sich um 3-Hydroxypyren, das sich aus dem Diazoniumsalz gebildet hatte.

Bei unseren Versuchen zur Synthese von Diformazan hatten wir unter anderem auch das Glyoxylsäurenitril-o-methoxyphenylhydrazon (oder o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril) eingesetzt. Wir versuchten nun durch Kuppeln dieser passiven Komponente mit diazotiertem 3-Aminopyren zum 1-(3-Pyrenyl)-3-cyan-5-(2-methoxyphenyl)-3-formazan zu gelangen.

0,01 Mol Glyoxylsäurenitril-o-methoxyphenylhydrazon wurden in 100 ml Methanol zusammen mit 3 g NaOH gelöst. Dazu wurde 0,01 Mol diazotiertes 3-Aminopyren unter Kühlen und Rühren zugesetzt. Während des Zugebens schied sich ein schwarzer Niederschlag aus. Wenige Minuten, nachdem alles zugegeben war, war die Reaktion beendet. Die Mischung wurde mit verd. HCl neutralisiert und der Niederschlag rasch abfiltriert. Er wurde mit Wasser neutral gewaschen. Schon dieses Rohprodukt zeigte in konz. Schwefelsäure grüne Halochromie. Die Substanz wurde zur weiteren Reinigung in Dioxan gelöst und die Lösung filtriert. Auf Zusatz von Methanol fiel sie beim Stehen im Eisschrank langsam wieder aus. Das Mengenverhältnis von Dioxan-Methanol war dabei zu 1:1 gewählt worden Mehrmaliges Umfällen lieferte blaurote Filtrate und ein schwarzes Pulver, welches bei 243°-246° schmolz. Die Substanz war löslich in Dimethylformamid, in Dioxan und Pyridin mit blauroter Farbe, in Eisessig mit roter Farbe. In Alkohol und Methanol war sie unlöslich. In Dimethylformamid bilden sich dem Formazancharakter entsprechend Kupfer und Nickelacetat auch Komplexe. Dabei schlug eigenartigerweise die Farbe erst nach rot und dann wieder nach blaugrau um. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Komplexierung entmethyliert wird, besonders da bei der Reaktion erwärmt wurde. Die Analysenzahlen entsprechen nicht der erwarteten Formel $C_{25}H_{17}N_5O$, der Formel $C_{25}H_{18}N_4O_3$. Demnach wäre die Cyanogruppe während der Reaktion verseift worden, was auch von K. Göttgens[1.] bei anderen Formazanen mit Cyanogrup-

1.) K. Göttgens Diss. Basel unverk. Fassung S. 127 (1957)

pen in 3-Stellung beobachtet wurde. Es haben sich demnach folgende Reaktionen abgespielt:



Das sichtbare Spektrum, gemessen in Dimethylformamid, zeigte nur eine einzige Bande mit Maximum bei 509 nm.

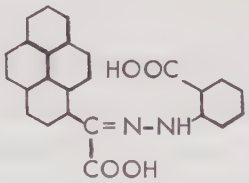
Aus den beim Umfällen erhaltenen Filtraten konnte durch Zugabe von Wasser noch eine Substanz gewonnen werden, welche nicht nur in den genannten Lösungsmitteln löslich war, sondern auch etwas in Alkohol und Methanol mit roter Farbe. Diese Substanz konnte aber nicht ausreichend gereinigt werden, da sie sehr empfindlich war, und sich leicht in andere Produkte umwandelte.

Bei dem Versuch, 1-(3-Pyrenyl)-5-(o-carbexyphenyl)-3-cyanoformazan darzustellen, wurde etwas anders vorgegangen als bei den bis jetzt synthetisierten Formazanen. Zunächst wurde Cyanessigester mit diazotiertem 3-Aminopyren zu einer Vorstufe gekuppelt. Dazu wurden 0,02 Mol (2,2 g) 3-Aminopyren in 100 ml verd HCl mit wässriger Nanitrilösung von 0,01 Mol (0,7 g) in 20 ml Wasser diazotiert. Damit nun keine störenden Nebenprodukte aufträten (vgl. S.46), wurde das Molverhältnis Cyanessigester zu 3-Pyrenyldiazoniumchlorid wie 3:1 gewählt. Der Cyanessigester wurde wie üblich in der Menge von 3,3 g also 0,03 Mol in 100 ml Methanol zusammen mit 8 g NaOH gelöst. Das Diazoniumchlorid wurde der Cyanessigesterlöung bei O ° zugesetzt. Dabei wurde die Mischung bei dieser Tempera-

tur gerührt und gekühlt. Nach dem letzten zugegebenen Tropfen Diazoniumsalzlösung wurde noch 5 Minuten weitergerührt und dabei 150 ml Wasser in mehreren Portionen zugegeben. Dann war die Mischung ein gelber Brei von Blättchen geworden. Er wurde rasch abgefiltert und mit viel Wasser gewaschen. Anschließend wurde die Substanz mit warmem Alkohol gewaschen, dann in alkoholischer Alkali gelöst, mit Tierkohle geschüttelt und schließlich filtriert und mit verd. HCl wieder ausgefällt. Die Substanz wurde noch mehrmals in Dioxan gelöst und mit Wasser umgefällt, ehe sie einen Smp. von 218°-221° und Analysenwerte für die Formel : $C_{21}H_{15}N_3O_2$ bekam. Löslich waren die orangegelben Blättchen in alkoholischer Alkali mit roter, in Dioxan und Eisessig mit gelber Farbe, mäßig löslich waren sie in Alkohol und unlöslich in Wasser und wässriger NaOH.

Zunächst wurde nun versucht, eine kleine Probe von diesem Ester im Reagenzglas in alkoholischer-alkalischer Lösung mit etwas diazotierter Anthranilsäure zu kuppeln. Das Resultat fiel ermutigend aus. Es gab eine blaurote Lösung und einen roten Niederschlag ohne Gasentwicklung. Daher wurden nun von dem 3-Pyrenylazo-acyanessigester 0,01 Mol (4,4 g) für einen größeren Ansatz verwendet. Daraus wurde in 100 ml Methanol zusammen mit 2 g NaOH eine Lösung bereitet, welche dunkelrot war. Diese Lösung wurde, gekühlt auf 0° mit einer Diazoniumlösung aus 0,01 Mol (1,4 g) diazotierter Anthranilsäure versetzt. Bald fiel ein roter Niederschlag aus, welcher 5 Minuten, nachdem alles zugegeben war, möglichst rasch abfiltriert wurde. Er wurde mit Wasser und Methanol gewaschen. Dann wurde er in 20 Teilen Dioxan gelöst und mit ebenso vielen Teilen Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser bei -10° ausgefällt. Dieses Fällen ergab nach mehrfachem Wiederholen ein schwarzes Pulver vom Smp. 220°-222°, welches in konz. Schwefelsäure grüne Halcochromie gab und mit Kupferacetat in Dimenthylformamid einen blauen Kupferkomplex bildete. Auch der Nickelkomplex war in diesem Lösungsmittel blau . Das freie Formazan war löslich in Pyridin und Dimethylformamid mit blauroter Farbe, in Dioxan und Eisessig mit roter Farbe und alkoholischer Alkali mit blauroter Farbe. Es löste sich auch in wässriger NaOH ein wenig ebenfalls blaurot.

Im Vis-Spektrum, gemessen in Dimethylformamid, waren zwei Absorptionsbanden zu erkennen, eine schmale mit $\lambda_{max}$ bei 345 mμ und eine breitere $\lambda_{max}$ bei 542 mμ. Dazwischen lag bei 400 m ein Minimum. Die Analysenergebnisse wiesen auf die Formel: $C_{25}H_{16}N_4O_4$. Auch hier fand also eine Verseifung der Cyano-Gruppe statt. Nach dem Umfällen und Filtrieren enthielt das Filtrat noch eine Substanz, die sich darin rot gelöst hatte. Diese konnte mit Zusatz von weiterem Wasser auch ausgefällt werden. Es wurde versucht, sie zu reinigen, indem sie in Dioxan gelöst und mit Wasser wieder langsam ausgefällt wurde. Damit wurde aber kein deutlicher Erfolg erzielt. Diese Substanz war ein schwarzes Pulver, schmolz unterhalb von 340° nicht und gab keine Halochromie in konz. Schwefelsäure und keine Komplexe. Sie war jedoch ebenfalls in wässriger und alkoholischer NaOH etwas löslich. Vermutlich handelt es sich wieder um ein Hydrazon:




Als Nächstes wurde Glyoxylsäurenitril-o-nitrophenylhydrazon zur Herstellung eines Kupplungsproduktes mit diazotiertem 3-Aminopyren herangezogen. Da es sich nicht in der Literatur beschrieben fand, mußte es nicht nur hergestellt sondern auch analysiert werden. Also wurden erst 0,01 Mol (1,4 g) o-Nitranilin mit verd. HCl und der entsprechenden Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung (0,01 Mol; 0,7 g) diazotiert. Andererseits wurde eine Lösung aus Cyanessigsäure und 3 g NaOH in 50 ml Wasser bereitet und auf 0° gebracht. Aus dieser entstand dann beim Zugeben des Diazoniumsalzes das Hydrazon. Nach und nach fiel es als roter Niederschlag aus, welcher abfiltriert wurde, nachdem alles zugegeben worden war. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol ergab sich eine Trennung in eine rote und eine gelbe Substanz. Die rote Substanz war schwer löslich in Methanol und konnte abfiltriert werden. Sie hatte einen unscharfen Smp. bei 150°-155°. Sie konnte auch nach wiederholten Versuchen nur unvollständig von

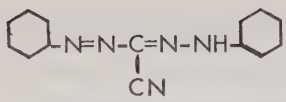
der gelben Verbindung befreit werden. Aber umgekehrt konnte die gelbe Substanz von der roten ausreichend getrennt werden, um ein Ergebnis von Analysenwerten zu erreichen, die auf die Formel $C_8H_6N_4O_2$ stimmien. Sie bestand aus orangegelben Nadeln vom Smp. 140°-142°. Sie war löslich in Dioxan, Methanol und Alkohol und wässriger NaOH mit orangeroter Farbe.

Demnach wäre bei der Kupplung wie im Falle des o-Methoxyphenyl-azo-acetonitrile die Carboxy-Gruppe, die vorher zur Cyanessigsäure gehörte, abgespalten worden. Freilich konnte dieses Ergebnis nicht genau vorausgesehen werden. Führt man nämlich die Kupplung im schwach sauren Bereich durch, so erhält man ein anderes Produkt. Da sich o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril als Kupplungskomponente sehr bewährt hatte, so hofften wir, mit der Reaktion von diazotiertem o-Nitranilin und Cyanessigsäure unter diesen Bedingungen ein ähnliches ebenso gut kuppelndes Produkt zu erhalten.
(2,5 g) 0,01 Mol von diesem o-Nitropenyl-azo-acetonitril oder Glyoxylsäurenitrol-o-nitrophenylhydrazon wurden mit 3 g NaOH zusammen als Lösung in 100 ml Methanol zur weiteren Kupplung verwendet. Aus 0,01 Mol 3-Aminopyren (2,1 g) in 50 ml Wasser und 2 ml konz. HCl wurde mit einer Lösung von 0,01 Mol (0,7 g) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser die Diazoniumsalzlösung bereitet, die dann in die dunkelrote methanolische Lösung gegeben wurde. Mit dieser reagierte sie zu einem blauroten Produkt, welches schwarz ausfiel und abfiltriert wurde, kurz nachdem alles zugegeben worden war. Die Substanz wurde durch Umfällen nicht analysenrein und ließ sich auch nicht in kristalliner Form fassen. Sie zeigte zwar grüne Farbe in konz. Schwefelsäure und sie war in Dimethylformamid wie in Dioxan und Pyridin mit blauroter Farbe löslich, aber sie gab keine Komplexe und entwickelte bei der Reduktion mit Zink-Staub in Eisessig keine violette Fluoreszenz. Sie ließ sich auch nicht mit TiCl in in Eisessig und HCl bei Zimmertemperatur reduzieren. Vermutlich hatte wieder einmal eine Zersetzung zu einem Produkt mit 2 Stickstoffatomen eingesetzt.

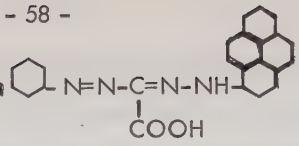
Auch das Kupplungsprodukt aus 0,01 Mol diazotiertem Anilin und der entsprechenden Menge Cyanessigsäure ( 1 g) reagierte mit 3-Pyrenyldiazomiumchlorid weiter. In einem Gemisch von wässriger Alkali und Methanol mit einer Lösung aus 0,01 Mol 3-Pyrenyldiazoniumchlorid in verd. Salzsäure versetzt, reagierte das Kupplungsprodukt rasch zum Formazan. Aus der Reaktionsmischung wurde ein roter Niederschlag abfiltriert, welcher blaue Halochromie in konz. Schwefelsäure gab. Eine Probe der Substanz bildete auch mit Cu-Acetat in Dimethylformamid einen blauroten Komplex. Dieser wurde gefällt und abfiltriert und mit Wasser gründlich gewaschen. Auch danach konnte das Kupfer in Eisessig mit $Na_2S$-Lösung darin nachgewiesen werden. Die Substanz wurde durch mehrfaches langsames Umfällen aus Dioxan mit Alkohol-Wasser analysenrein schließlich gewonnen. Sie bildete ein rotes Pulver vom Smp. 153°-155°.

Die aus der Analyse ermittelte Formel war $C_{24}H_{16}N_4O_2$. Auch hier scheint sich die Cyanogruppe nicht haben halten können. Beim Zertrümmern der Substanz in Eisessig durch Zinkstaub konnte das intensiv violett fluorezierende 3-Aminopyren nachgewiesen werden. Das Vis-Spektrum dieser Substanz, gemessen in Dimethylformamid, besaß eine steile intensive Absorptionsbande mit Maximum bei 479 mμ , und einen schwach ausgeprägten Buckel bei 381 mμ .

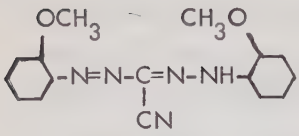
Als Ergebnis dieser Untersuchung kann festgestellt werden, daß von einer Reihe von 7 Formazanen, die die 3-Pyrenylgruppe enthielten, alle bis auf zwei Substanzen dargestellt werden konnten, wenn auch teilweise anderen Substituenten in 3-Stellung als vorgesehen. Der Einfluß der Substituenten in 5-Stellung, der Phenylgruppen, auf die Farbe war nicht ganz analog wie bei der vorgegebenen Reihe. Diejenigen Formazane mit o-Methoxyphenyil- und o-Carboxyphenylgruppen in 5-Stellung zeigten zwar bathochrome Effekte gegenüber dem Formazanmit unsubstituierter Phenylgruppe aber die o-Carboxyphenylgruppe wirkt stärker bathochrom als die o-Methoxyphenylgruppe.



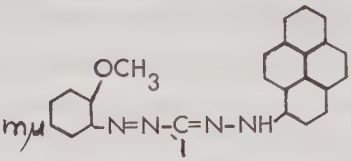

430 mμ



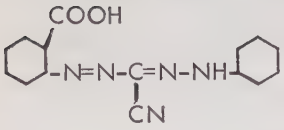

479 mμ



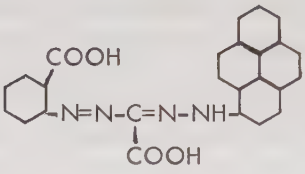

474 mμ




509 mμ



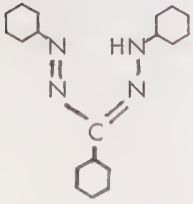

448 mμ



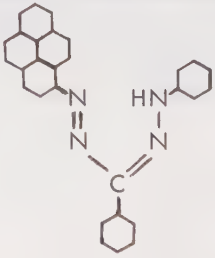

542 mμ

Die Wechselwirkung der auxochromen oder chromophoren Gruppen in den Phenylresten der 1- oder 5-Stellungen einerseits mit den Gruppen in 3-Stellung andererseits auf den kurzwelligen Teil des Spektrums scheint recht stark zu sein. Je nach Wahl der Gruppen erscheinen ganz verschieden geformte Banden im Spektrum. Die Phenylgruppe in 3-Stellung bewirkt fast immer steile intensive Banden im Bereich von 300 mμ bis 350 mμ . Cyano- und Acetylgruppen in 3-Stellung können anscheinend zusammen mit substituierten Phenylgruppen kleinere aber deutlich sichtbare Buckel im Bereich um 400 mμ erscheinen lassen. Im Bereich von 350 mμ bis 300 mμ sind sie meist flach.

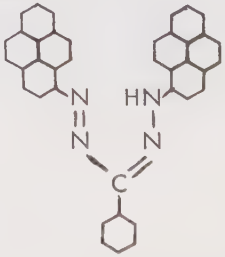
Die Einführung von 3-Pyrenylgruppen in die 1-Stellung und in die 1,5 Stellungen bei Phenylformazanen führte verglichen mit Trephenylformazan zu den erwarteten bathochromen Verschiebungen der Absorbtionsbanden, wenn auch besonders die Pyrenylgruppe überraschend stark bathochrom wirkte.




500 mμ (B)




566 mμ (P)




637 mμ (P)

1,5-Dis-(3-Pyrenyl)-3-phenylformazan dürfte das erste Monoformazan sein, das ohne die üblichen Substituenten in den Phenylgruppen mit seiner Absorbtionsbande über 600 mn hinauskommt.

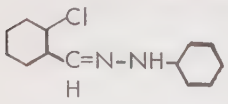
## III. Kapitel

### Einleitung

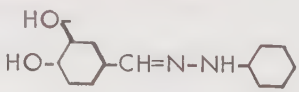
Es ist immer wieder vorgekommen[1.)], daß bei Versuchen zur Synthese relativ einfacher Formazane die Erwartungen sich nicht erfüllten, weil die Reaktionen, die zu den gewünschten Formazanen hätten führen sollen, nicht eintreten oder einen unerwarteten Verlauf nahmen. So haben sich verschiedene Forscher veranlaßt gesehen, den Bildungsmechanismus für Formazane genauer zu studieren.[2.)] Formazane können durch Kondensation oder durch Kupplung entstehen. Einer der am häufigsten eingeschlagenen Wege ist bekanntlich der über die Kupplung von Hydrazonen mit Diazoniumsalzen. Die Aufklärung des Mechanismus der Formazankupplung hat eine Geschichte, die zeigt, wie verwickelt die Reaktionen dieser Kupplung sein können. Der erste Beitrag dazu kam schon von H. v. Pechmann[3.)]. Er hatte beobachtet, daß die Formazanbildung unmöglich wurde, wenn die 1-Stelle des entsprechenden Hydrazones doppelt substituiert war, wie etwa beim Benzaldehyd-diphenylhydrazon. H. v. Pechmann schloß daraus, daß diese Stelle für die Bildung eines Zwischenproduktes reaktiv sei. Dieses Zwischenprodukt sollte ein 1-Tetrazen sein und sich leicht in das entsprechende Formazan umlagern. M. Busch und H. Pfeiffer[4.)] prüften diese Theorie nach und fanden tatsächlich Beispiele, die die Tetrazenbildung und die Umwandlung nachwiesen. Sie konnten aus

---

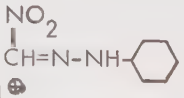
1.) + 2.) Fr. Fichter und E. Schiess B. 33 752 (1900)



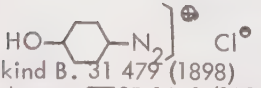
und



sowie



kuppelten nicht, und andererseits reagierte

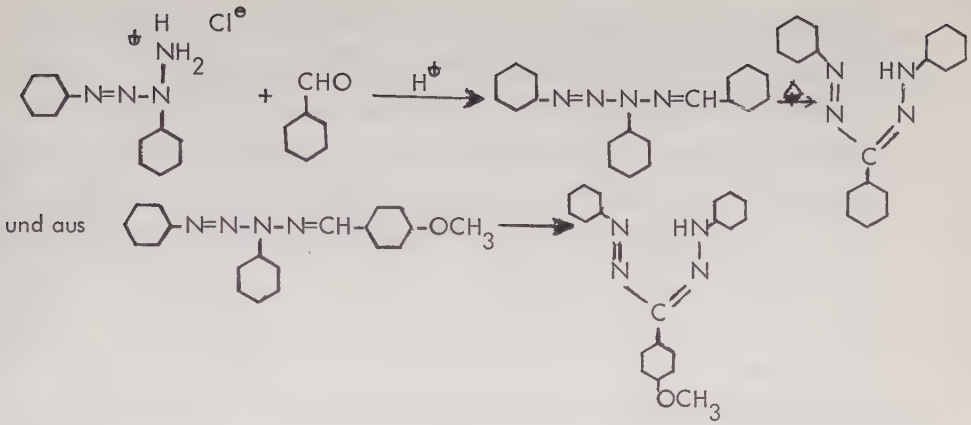


nicht.

E. Wedekind B. 31 479 (1898)

3.) H.v. Pechmann B. 27 1679 (1894)

4.) M. Busch und H. Pfeiffer B. 52 1162 (1926)



und aus

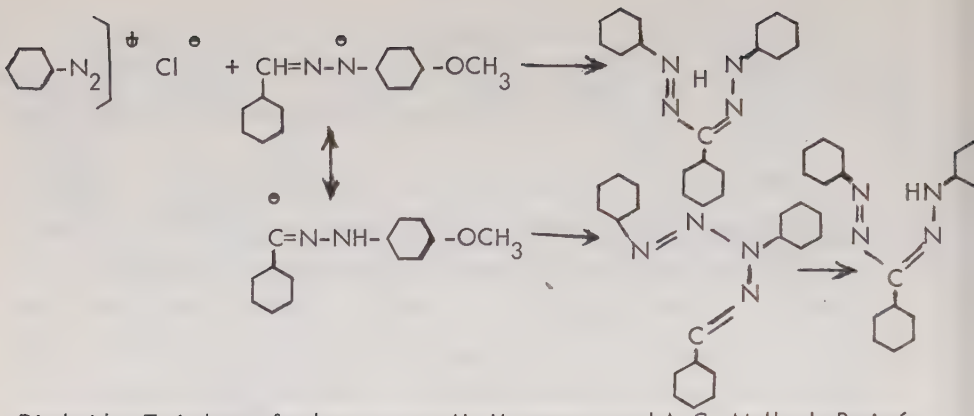
darstellen.

Dabei beobachteten sie, daß neben der Umwandlung auch ein Zerfall unter Gasentwicklung stattfand. Wie aus den Formeln der vorigen Seite ersichtlich, nahmen die beiden Forscher Diazobenzol-phenylhydrazid und Benzaldehyd und brachten sie zur Reaktion miteinander. Diese Reaktion wurde im schwach sauren Bereich ausgeführt und die Zwischenstufe anschließend isoliert und erhitzt.

Um das Jahr 1950 etwa geschah es dann, daß eine Gruppe von Forschern bestimmte Formazane über die entsprechenden Tetrazene herstellen wollte und fand, daß diese sich nicht umlagerten. H. Hauptmann und A.C. Mello de Perissé[1.)] nahmen daraufhin die Untersuchungen über die Formazanbildung noch einmal auf, allerdings in dem größeren Rahmen der allgemeinen Azokupplung. Sie stellten folgendes fest: Oberhalb von ph 3 kuppeln die Diazoniumsalze gewöhnlich an Phenylkern. Von ph 3 bis ph 8 kann es eine Kupplung zum Tetrazen geben. Im schwach alkalischen Bereicn kann das Hydrazon als mesomeres Anion vorliegen und daher kann auch ein Diarylazo-methan entstehen. Unterhalb von ph 8 scheint die Reaktion direkt zum Formazan zu führen. Tetrazene und Diaryl-azomethane können beide in das entsprechende Formazan umlagern.

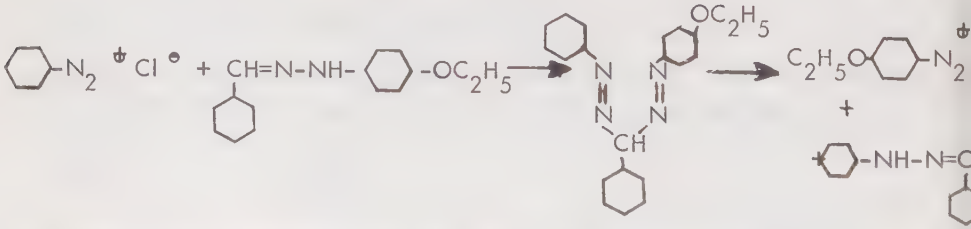
---

1.) H. Hauptmann und A.C. Mello de Perissé B. 89 1056 (1956)



Die beiden Zwischenstufen konnten von H. Hauptmann und A.C. Mello de Perissé direkt und indirekt nachgewiesen werden. Bei der Umwandlung von 1-Benzaldehyd-2,4-diphenyltetrazen-2 in Gegenwart von R-Salz oder ß-Naphthol konnte keine Formazanbildung beobachtet werden. Andere Beispiele jedoch zeigten wieder, daß die Reaktion zum Formazan sowohl in Pyridin wie auch in methanolischer Alkali auch bei Anwesenheit von ß-Naphthol oder R-Salz glatt verlaufen kann.

Noch komplizierter wurde der Sachverhalt als die beiden Autoren entdeckten, daß es während der Umlagerungen Austausch und Verdrängungen geben kann. Sie setzten ein bestimmtes Hydrazon, zum Beispiel Benzaldehyd-p-äthoxyphenylhydrazon ein und kuppelten es mit diazotiertem Anilin zu einem gelben Zwischenprodukt, um dann nach Rückspaltung Benzaldehyd-phenylhydrazon wiederzufinden. Und hierfür fanden sich noch mehrere andere Beispiele.



Auf diesen Hinweis mußte man annehmen, daß auch im sauren Bereich nicht nur die 1-Stelle sondern auch die 3-Stelle des Hydrazons für Diazoniumsalze kupplungsfähig war.

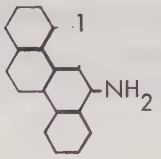
Schließlich sind auch noch etliche Fälle bekannt, in denen unter Stickstoffabspaltung arylierte Hydrazone entstanden. Die Tetrazene als empfindliche Substanzen können nämlich auch unter Stickstoffabspaltung zerfallen.[1.] Auch radikalische Zersetzung der Diazoniumsalze kann statt zu Formazanen zu arylierten Hydrazonen führen. Diese scheinen sehr häufig als Nebenprodukte aufzutreten, in einigen Fällen aber entstanden sie ausschließlich.[2.]

---

1.) Hierzu E.H. Rodd: Chemistry of Carbon Compounds Bd. III A S. 379
2.) Hierzu J. Houben und Ph. Weyl: Methoden der org. Chemie Bd. 10/3 S. 184 IV. Auflage (siehe auch S. 54 in dieser Arbeit).

Eigene Untersuchungen

2-Aminochrysen steht neuerdings technisch zur Verfügung.[1.] Es wurde diazotiert




und für Kupplungsversuche auf Benzaldehyd-phenylhydrazon-o-carbonsäure im Verhältnis 1:1 herangezogen. Im Verhältnis 2:1 wurde damit versucht, auf Phenylacetaldehyd und Cyanessigester zu kuppeln.

1,45 g, 0,01 Mol Phenylacetaldehyd, frisch destilliert, wurden in 70 ml Methanol gelöst und auf 0° gebracht. Dazu wurden 70 ml kalte 30%ige NaOH gegeben. Ferner wurden 0,02 Mol (5 g) 2-Aminochrysen mit 10 ml konz. Salzsäure in 50 ml Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 1,4 g, 0,02 Mol $NaNO_2$ in 50 ml Wasser diazotiert. Dann wurde die Diazoniumlösung bei 0° langsam unter kräftigem Rühren zu der Lösung des Phenylacetaldehydes zugegeben. Das Produkt, das dabei ausfiel, war zuerst braun. Es wurde abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Dabei fand lebhafte Gasentwicklung statt und die Farbe des Produktes änderte sich von braun nach blaurot. Das Filtrat war gelblich. Die Farbänderung nach blaurot trat auch ein, wenn das Rohprodukt bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen gelassen wurde. Das blaurote Produkt wurde zunächst mit 50%igem Alkohol und dann mit warmem Alkohol ausgewaschen. Dann wurde es in heißem Pyridin gelöst und ungefähr 10% des Pyridinvolumens an Wasser zugegeben. Aus der tief blaustichig roten Lösung fiel ein schwarzer Niederschlag aus. Aus dem blauroten Filtrat schied sich beim Stehenlassen im Eisschrank eine zweite tief blaurote Substanz aus.
Das erste fast schwarze Produkt wurde mehrmals aus Pyridin-Wasser umgefällt. Es bildete sich dann ein schwarzes Pulver vom Smp. 161°-164°. Es war in heißem Pyridin gut und in kaltem mäßig löslich. In Dimethylformamid löste es sich gut mit blauroter Farbe. Außer in diesen Lösungsmitteln war es nur noch in Benzol, Dioxan

---

1.) Wir danken der CIBA-AG Basel für das freundliche Überlassen dieser Substanz.

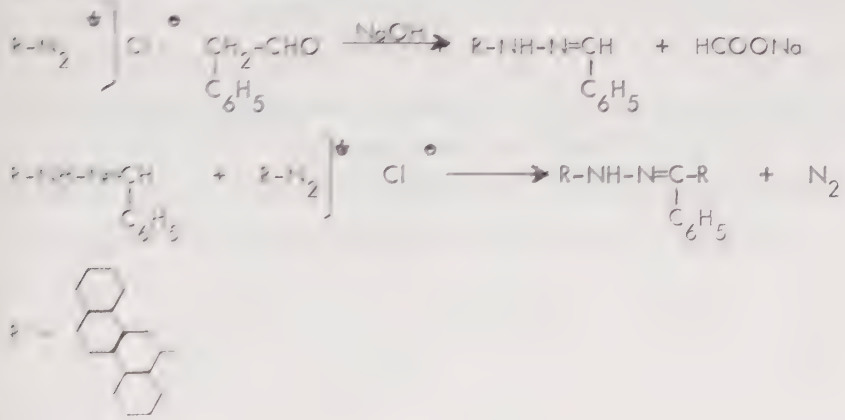
und Eisessig mäßig löslich mit roter Farbe. In konz. Schwefelsäure verhielt sich die Substanz sehr ähnlich wie ein Formazan, sie gab nämlich blaugrüne Halochromie. Jedoch konnten in Dimethylformamid mit Kupfer- oder Nickel-Acetat keine Komplexe von ihr erhalten werden. Sie ließ sich auch nur außerordentlich schwer reduzieren. Dieses zeigte in Pyridin zwei Absorptionsbanden. Die Maxima lagen bei 322 nm und bei 548 nm. Die Bande bei längeren Wellen war breit und wesentlich weniger hoch als die kurzwellige Bande. Aus dem Kurvenverlauf läßt sich kein sicherer Rückschluß auf die Konstitution ziehen. Daß die Substanz kein Formazan war, wurde durch die Analyse bewiesen. Deren Werte stimmten auf die Formel:

$C_{43}H_{28}N_2$ 572,7

| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| Dafür berechnen sich | 90,02 | 4,87 | 4,91 |
| gefunden wurden | 89,9 | 5,2 | 4,96 |
| Für das Formazan wären die Werte: | 85,69 | 4,79 | 9,52 |

$C_{43}H_{28}N_4$ 600,68

Demnach konnte sich unter Stickstoffabspaltung bei der zweiten Kupplungsstufe ein aryliertes Hydrazon gebildet.



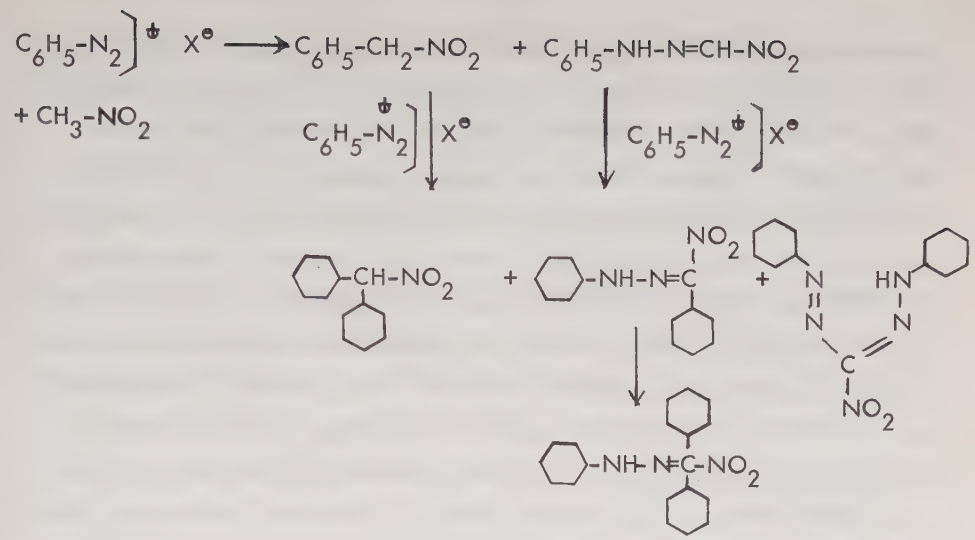
Die zweite, aus dem blauroten Filtrat ausgefallene Substanz wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Dioxan mit Wasser gereinigt, bis sich im Dünnschicht- Chromatogramm (Pyridin-Wasser 3:1) nur noch ein Fleck zeigte. Sie bildete dann ein rotes Pulver vom Smp. 123°-126°. Sie war in Pyridin, Demthylformamid, Benzol, Dioxan und Eisessig mit roter Farbe löslich. In konz. Schwefelsäure löste sie sich wie die erste Substanz grün. Sie gab ebenfalls keine Kupfer- und Nickelkomplexe. Auch diese Substanz zeigte ein Spektrum mit zwei Absorbtionsbanden. Eine steile intensive mit Maximum bei 322nm und eine weniger intensive mit Maximum bei 538 nm, gemessen in Dimethylformamid. Die Analysenwerte fielen innerhalb der Fehlergrenze mit denjenigen der ersten Substanz zusammen.

Gefunden: 90,0 %C 4,93 %H 4,93 %N

Diese Befunde legen die Vermutung nahe, daß es sich um das cis- und das trans-Isomere handeln könnte. Wir möchten uns jedoch nicht festlegen. Gegen die Hydrazonstruktur scheint uns die tiefe Farbe der Produkte selbst und deren grüne Halochromiefarben in konz. Schwefelsäure zu sprechen. Diese Farbtöne würden viel eher die Anwesenheit von Formazanen anzeigen. Dazu passen aber die Analysenwerte nicht. Trotz der auf die Hydrazonformeln stimmenden Analysen und der scheinbaren chromatographischen Einheitlichkeit halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß die Produkte nicht einheitlich waren, sondern neben dem Hydrazon als Hauptbestandteil geringe Mengen des Formazans neben einer stickstoffreien Beimengung enthielten. Diese könnte aus Di- (2-Chrysyl)-phenylmethan bestehen. Dieser Gedanke kam uns, als wir einer Arbeit von E. Bamberger aus dem Jahre (1894 [1.]) entnahmen, daß sich beim Kuppeln von Phenyldiazoniumsalz mit Nitromethan neben dem erwarteten Nitroformaldehyd-phenylhydrazon auch Phenylnitromethan bildet.

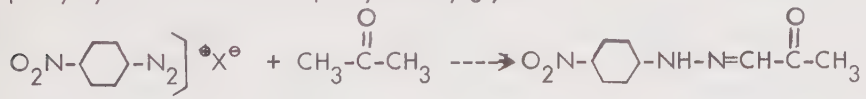
---

1.) E. Bamberger B. 27 158 (1894)



Bei der Einwirkung eines zweiten Molküls Diazoniumsalz auf das Hydrazon entsteht das 1,5-Diphenyl-3-nitroformazan, daneben aber auch unter Stickstoff-Abspaltung das Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds. Letzteres kuppelt sogar ein drittes Mal, wiederum unter Stickstoff-Abspaltung zu Benzol-azo-diphenylnitromethan. Das Phenyl-hydrazon des Phenylnitroformaldehyds kann auch entstanden sein durch Kupplung des Diazoniusalzes mit dem Phenylnitromethan. (siehe Formeln)

In neuerer Zeit beobachtete G. O. Schenk 1952 eine weitere Arylierung bei einer Kupplungsreaktion.[1.] Beim Kuppeln von p-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Aceton in saurer Lösung im Verh. 1:1 erhielt er zwar der Norm entsprechend das Methylgryoxal-p-nitrophenylhydrazon, als er aber im Verh. 2:1 kuppelte, entstand nicht das 1,5-Di-p-nitrophenyl-3-acetylformazan sondern das p-Nitrophenylhydrazon des 4-Nitrophenyl-methylglyoxals.



1.) G. O. Schenk Ang. Ch. 64 111 (1952)

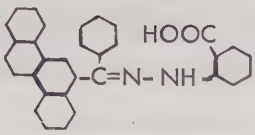
Auch der Versuch, 1-(2-Chrysyl)-5-(2-carboxyphenyl)-3-phenylformazan darzustellen, verlief leider nicht nach Wunsch. 0,01 Mol (2,4 g) 2-Aminochrysen wurden in der üblichen Weise diazotiert und die Diazoniumlösung zu einer anderen von 0,01 Mol (2,8 g) Benzaldehyd-o-carboxyphenylhydreazon und 8 g NaOH in 100 ml Alkohol bei $0^{\circ}$ zugegeben. Zunächst schied sich ein brauner Niederschlag aus, aber schon während der Reaktion wandelte sich dieser unter Gasentwicklung in ein violettes Produkt um. Wenige Minuten, nachdem alles zugegeben war, wurde dieses violette Rohprodukt abfiltriert. Es wurde mit warmem Alkohol und danach mit Pyridin-Wasser Gemisch im Verh. 1:1 etliche Male gewaschen. Das Rohprodukt wurde in heißem Pyridin gelöst und vorsichtig etwas Wasser zugegeben. Beim Abkühlen fiel eine dunkle Substanz aus, die nach mehrmaligem Umfällen aus Pyridin-Wasser im Probe-Chromatogramm (Dünnschicht; Pyridin-Wasser 3:1) nur noch einen Fleck zeigte. Sie bildete dann ein blauschwarzes Pulver vom Smp. $305^{\circ}$-$308^{\circ}$. Sie war löslich in Pyridin und Dimethylformamid mit blauvioletter Farbe, unlöslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Dioxan. In konz. Schwefelsäure entstand eine schwer definierbare stark grauhaltige Halochromiefarbe. Das Absorbtionsspektrum, gemessen in Dimethylformamid, zeigte im UV-Teil eine kräftige breite Bande mit Maximum 322 nm und im sichtbaren Gebiet eine schwächere Bande mit Maximum bei 535 nm. Mit Kupferacetat in Dimethylformamid bildete sich ein unlöslicher brauner Cu-Komplex. Im Hinblick auf diese Komplexbildung und auf die Lage des langwelligen Maximums durfte man annehmen, daß das Präparat, das erwartete Formazan zumindest mitenthielt. Für dieses Formazan der Summenformel: $C_{32}H_{22}N_4O_2$ 496,5 würden sich berechnen:

| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| | 77,5 | 4,4 | 11,5 |
| gefunden wurden aber | 82,3 | 4,4 | 5,5 |

Diese Werte stimmen auf die Formel $C_{32}H_{22}N_2O_2$ 468,3

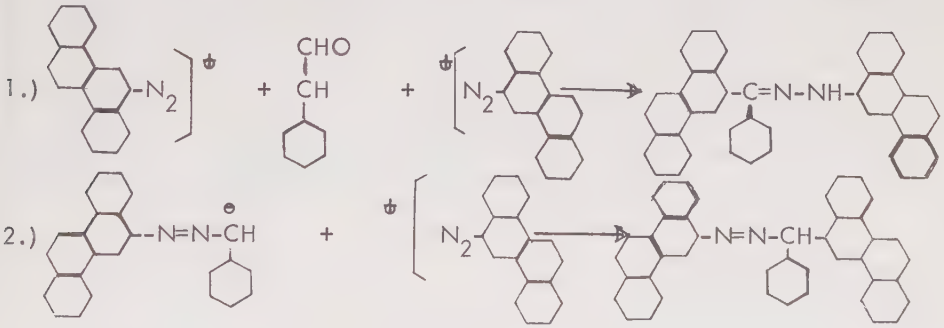
für die sich berechnen 82,4 %C 4,7 %H 5,9 %N

Demnach sollte wiederum unter Stickstoff-Abspaltung ein aryliertes Hydrazon der Konstitution




entstanden sein.

Nunmehr wurde ein Vorversuch angestellt, auf folgendem Weg zum 1-(2-Chrysyl-)-3-phenyl-5-(2-carboxyphenyl)-formazan zu gelangen. 2-Aminochrysen wurde diazotiert und mit Zink-Staub vorsichtig zum entsprechenden Hydrazin reduziert und dieses mit Benzaldehyd zum Benzaldehyd-2-chrysenylhydrazon umgesetzt. An dieses wurde diazotierte Anthranilsäure angekuppelt. Das Produkt zeigte keine Eigenschaften eines Formazanes. Da darüber hinaus die Ausbeuten sehr gering waren, wurde von einer näheren Untersuchung abgesehen. Doch wurde schon bei kurzer Betrachtung der Substanz klar, sie war nicht identisch mit dem auf Seite beschriebenen Hydrazon. Es scheint die Stickstoffgruppe des jeweiligen Diazoniumsalzes bei diesen Reaktionen abgespalten zu werden. Aber wenn dabei das Hydrazon, von dem jeweils ausgegangen worden war, aryliert wurde, dann mußten die Reaktionen 1 und 2 das gleiche Endprodukt ergeben:




Auf diese Überlegung wurde eine 2. Probe mit dem Kupplungsprodukt aus Benzaldehyd und 2-Chrysylhydrazin unternommen. 2-Aminochrysen wurde unter den schon vorher beschriebenen Bedingungen diazotiert und gekuppelt. Erhalten wurde aus

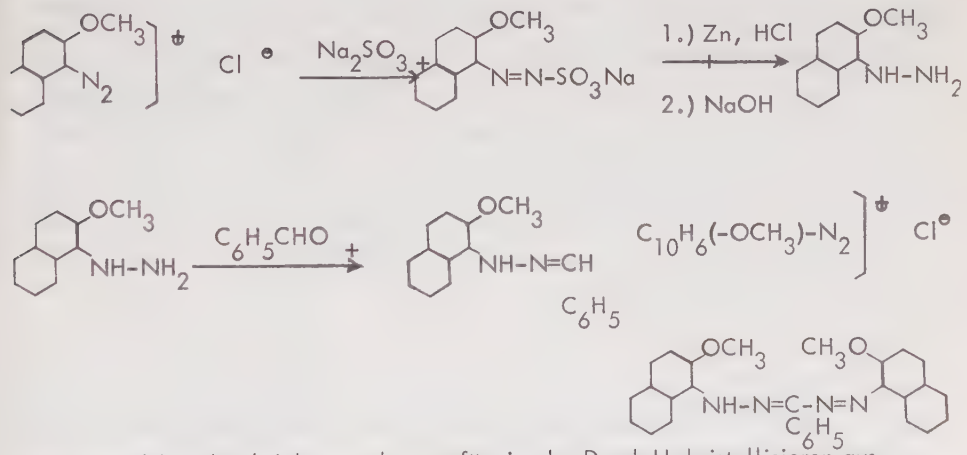
dem Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung ein blauroter Niederschlag. Dieser stellte sich tatsächlich schnell als ein Gemisch von zwei schon einmal aufgefundenen Substanzen heraus. Sie waren identisch mit den beiden auf Seite 65 beschriebenen Hydrazonen. Sie besaßen die gleichen Smp. wie die verglichenen Substanzen, und auch die Mischung der vergleichbaren Proben änderte den Smp. nicht.

Der letzte Versuch schließlich, 2-Chrysyl-diazoniumchlorid auf Cyanessigester zu kuppeln schlug schon bei der Vorstufe, die Kupplung im Verh. 1:1 durchzuführen, fehl. Die Reaktion nahm einen recht willkürlichen Verlauf und brachte unter anderem sehr geringe Mengen des erwarteten Hydrazons und ein Produkt, daß nach einigen Reinigungsversuchen stimmende Analysenwerte auf die Formel $C_{37}H_{24}N_2$ gab.

## IV. Kapitel

### Einleitung

Zum Schluß versuchten wir noch, ausgehend von 1-Amino-2-methoxylnaphthalin Formazane zu synthetisieren mit dem 2-Methoxynaphthalinrest als Endglied. Unseres Wissens ist erst eine Substanz dieses Typus beschrieben worden, nämlich das Bis-1,5-(2-methoxynaphthyl)-3-phenyl-formazan. [1.] Dieses Formazan wurde von K. Göttgens auf folgendem Wege erhalten: Er setzte das Diazoniumsalz aus 1-Amino-2-methoxynaphthalin mit Natriumsulfit zum entsprechenden Diazosulfonat um und reduzierte anschließend vorsichtig mit HCl und Zink-Staub zum Hydrazinhydrochlorid. Durch exakte Neutralisation mit Natronlauge setzte er das Hydrazin in Freiheit und kondensierte sofort mit Benzaldehyd bei Gegenwart von wenig Eisessig zum Benzaldehyd-2-methoxy-1-naphthylhydrazon. Anschließend kuppelte er in ätzalkalischem Medium mit einem zweiten Mol 2-Methoxy-1-naphthyldiazoniumsalz:




Das Rohprodukt schied sich zunächst teerförmig ab. Durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig wurde es in Form schwarzer Kristalle erhalten, die bei 350° noch nicht geschmolzen waren. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löste es sich mehr oder weniger gut mit orangeroter Farbe. In alkoholischer Lösung lag das Maximum bei 494 nm. In konz. Schwefelsäure trat blaustichig grünge Halochromie auf

1.) K. Göttgens Diss. Basel (1957) unverk. Fassung S. 131

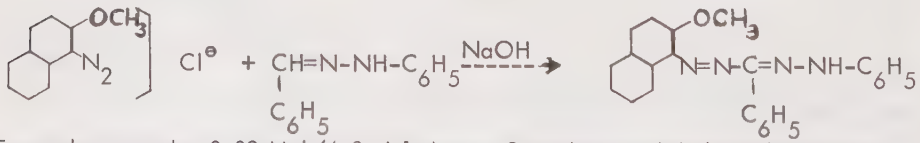
## Eigene Untersuchungen

Nunmehr wandten wir uns der Darstellung von 2-methoxy-1-naphthyl-substituierten Formazanen zu.

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial benötigten 2-Methoxy-1-1aminonaphthalins folgten war der Vorschrift von K. Göttgens. 2-Naphthyl-methyläther wurde in Eisessig mit konz. $HNO_3$ nitriert. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig und 10% Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 78% d. Theorie. Die Reduktion zum Aminokörper erfolgte in methanlischer Lösung mit Zink-Staub und HCl. Das rohe Aminohydrochlorid wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Die Ausbeute erreichte 86% d. Theorie. Da das Hydrochlorid des 1-Amino-2-methoxynaphthalins beim Stehen durch Autoxydation allmählich schwarz wird, muß es entweder möglichst rasch weiterverwendet werden oder vor Gebrauch aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden.

Die Diazotierung dieses Hydrochlorids bereitet an und für sich keine Schwierigkeiten, doch beobachteten wir, daß die Diazoniumsalzlösung zunächst grün gefärbt war. Nach einiger Zeit änderte sich die Farbe nach rot. Durch welche Nebenreaktionen diese Farbtöne hervorgerufen werden, ist noch nicht bekannt. Über das Auftreten der grünen Farbe haben wir in der Literatur keine Angaben gefunden. Dagegen ist rote Farbe (an Diazoniumsalzen) schon gelegentlich beobachtet worden. Allem Anschein nach zersetzt sich das Diazoniumsalz ziemlich rasch und es empfiehlt sich daher, dasselbe so schnell als möglich weiterzuverwenden.

Wir versuchten zunächst das 1-(2-Methoxy-1-naphthyl)-3,5 diphenylformazan nach folgendem Schema darzustellen:




Es wurden zunächst 0,02 Mol (4,2 g) 1-Amino-2-methoxynaphthalinhydrochlorid in der üblichen Weise mit Nitrit und HCl diazotiert. Da das Reaktionsgemisch beim Rühren schäumte, wurde zur Unterdrückung des Schäumens etwas Methanol

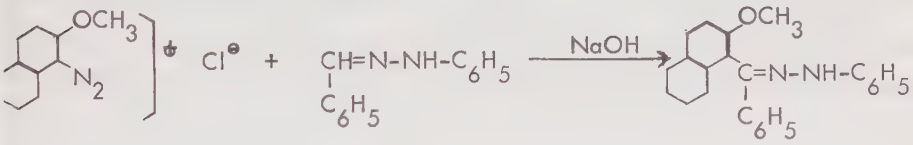
zugesetzt, und nach beendeter Diazotierung filtriert. Dabei wurde wie bereits erwähnt die zuerst grüne Lösung rot. Dann wurde die Diazoniumlösung zu einer Lösung der äquivalenten Menge Benzaldehyphenylhydrazon in alkoholischem Alkali zugegeben. Es entstand ein blauroter Niederschlag, aus dem durch mehrfaches Umfällen aus Methanol und Wasser schließlich ein rotes Pulver isoliert wurde, welches bei 135°-137° schmolz. Es zeigte in konz. $H_2SO_4$ stumpfgrüne Halochromie. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löste es sich mehr oder weniger gut mit roter Farbe. In methanolischer Lösung waren zwei Absorbtionsmaxima zu sehen, bei 332 nm und bei 535 nm. Demnach hätte das Produkt ein Formazan sein können oder zumindest das Formazan enthalten haben können. Für das Formazan $C_{24}H_{20}N_4O$ (380,4) würden sich berechnen:

| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| | 75,8 | 5,1 | 14,8 |
| gefunden wurden jedoch | 81,5 | 5,8 | 8,3 |

Dies würde innerhalb der Fehlergrenzen auf die Formel $C_{24}H_{20}N_2O$ 352,4 stimmen, für welche die Werte gelten:

81,6 %C 5,8 %H 7,9 %N

Es hätte sich also unter Stickstoffabspaltung das Phenylhydrazon des 2-Methoxy-1-naphthylphenylketons gebildet:




Mit dieser Konstitutionsformel steht aber die blaurote Farbe der Substanz in neutralen Lösungsmitteln und die grüne Halochromiefarbe in konz. Schwefelsäure nicht in Einklang. Für ein Hydrazon der angegebenen Konstitution wäre wohl höchstens orange zu erwarten.

Wir waren deshalb trotz der auf das Hydrazon stimmenden Analyse skeptisch und wiederholten daher den Versuch mit dem Unterschied, daß wir bei der Diazotierung kein Methanol zusetzten und die Diazoniumlösung augenblicklich nach Abschluß der Diazotierung mit dem Benzaldehyd-phenylhydrazon umsetzten. Diesmal bildete sich sofort ein violettschwarzer Niederschlag. Die Reinigung gelang durch Umfällen zunächst aus Methanol und Wasser, dann aus Dioxan und Wasser und schließlich durch mehrfaches Umfällen aus Dioxan und Methanol. Letzteres Verfahren wurde solange wiederholt, bis sich eine Probe im Dünnschichtchromatogramm (Dioxan-Methanol 1:1) einheitlich zeigte. Die Substanz bildete dann ein violettschwarzes Pulver vom Smp. 180°-181°. Sie löste sich in Pyridin, Dioxan und Benzol mit violettstichig roter Farbe. In Alkohol und Methanol war sie relativ schwerlöslich. Die Benzollösung zeigte ein Absrbtionsmaxaimum bei 334 nm und ein zweites bei 562 nm. In konz. Schwefelsäure stellte sich intensiv blaugrüne Halochromie ein. Die Analyse bestätigte die dem Formazan entsprechende Summenformel $C_{24}H_{20}N_4O$. In Dimethylformamid trat auf Zusatz von Kupferacetat Farbumschlag von violettstichig rot nach violett ein und mit Nickelacetat Farbeumschlag nach stumpf blau. Man darf annehmen, daß dies auf die Bildung von Hunterkomplexen zurückzuführen ist.

Statt Benzaldehyd-phenylhydrazon wurde nun Benzaldehyd-phenylhydrazon-o-carbonsäure im folgenden Versuch eingesetzt. 0,02 Mol. 5 g dieses Hydrazons wurden in 100 ml Methanol gelöst und dazu eine Lösung von 2 g NaOH in 10 ml Wasser gegeben. Andererseits wurden 0,02 Mol. 4,2 g (2-Methoxy-1-naphtyl) aminohyd-rochlorid in 200 ml Wasser und 10 ml konz. HCl mit einer Lösung von 1,4 g, 0,02 Mol Natriumnitrit diazotiert. Die alkalische Hydrazonlösung wurde nun langsam mit der Diazoniumsalzlösung versetzt. Dabei färbte sich die Mischung violett und ein violetter Niederschlag fiel aus. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch 15 Minuten weitergerührt und gekühlt. Der Niederschlag wurde in Benzol gelöst, wobei ein weiter Rückstand übrigblieb, von dem abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft und das Produkt in heißem Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen fiel eine blauviolette Substanz aus, welche abfil-

triert wurde. Das blauviolette Produkt wurde wieder in heißem Methanol aufgenommen und durch Zusatz von wenig Wasser beim Abkühlen langsam wieder ausgeschieden. Dieser Prozeß wurde mehrmals, wiederholt. Danach lief die Substanz im Papierchromatogramm mit Dioxan-Methanol 1:4 als Fliesmittel einheitlich. Sie stellte ein blauschwarzes Pulver dar, löslich in Pyridin, Dioxan, Benzol und Chloroform mit blauroter Farbe, mäßig löslich in Eisessig, alkohol und Methanol und unlöslich in Wasser. In konz. Schwefelsäure war die Farbe grünstichig blau und in alkoholischer Alkali rot. Sie besaß einen Smp. bei 178°-181°. Die Absorbtionsmaxima, gemessen in Dimethylformamid, lagen bei 359 nm und bei 532 nm. Die Analyse brachte nur Werte für die Formel $C_{25}H_{20}N_2O_3$ (396,4).

| | | | |
|---|---|---|---|
| ber. | 75,63 %C | 5,08 %H | 7,06 %N |
| gefunden wurden | 75,5 %C | 5,0 %H | 7,38 %N |

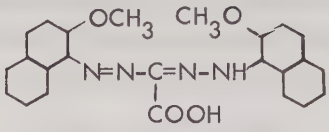
Für Formazan $C_{25}H_{20}N_4O_3$ (426,3) würden sich berechnen:

| | | |
|---|---|---|
| 72,5 %C | 4,8 %H | 13,5 %N |

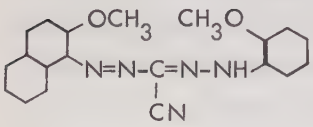
Für dieses Ergebnis sprach auch die Tatsache, daß der Kupferkomplex dieser Verbindung, aus Kupferacetat in Dimethylformamid erhalten, rot war und damit in seiner Farbe hypsochrom gegenüber der frien Substanz.

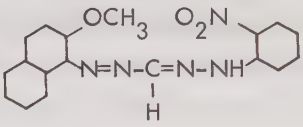
Doppelte Kupplung zum Formazan erzielten wir als wir zwei Äquivalente des Diazoniumsalzes aus 2-Methoxy-1-naphthylaminhydrochlorid auf ein Äquivalent Cyanessigsäure in stark alkalischer Lösung einwirken ließen. Das Reaktionsgemisch färbte sich bald dunkelrot und ein rötlich-schwarzes Produkt fiel aus. Durch mehrfaches vorsichtiges Umfällen aus Dioxan-Wasser gelang es, die Substanz analysenrein zu erhalten. Das Produkt lag dann in Form eines rötlich schwarzen Pulvers vor, das bei 320 noch nicht geschmolzen war. Es löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger gut mit roter Farbe. Die Lösung in Dimethylformaid zeigte im sichtbaren Gebiet eine ziemlich breite Bande mit Maximum bei 506 nm. Die tiefgrüne Halochromie in konz. Schwefelsäure sprach für die Formazanstrktur, desgleichen die Bildung eines blauen Komplexes mit Kupferacetat in Dimethylformamid. Die Analyse stimmte auf die Summenformel $C_{24}H_{20}N_4O_4$,

das heißt auf die Konstitutionsformel:



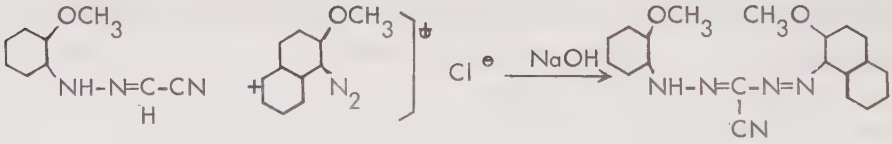
Demnach ist die Cyanogruppe durch überschüssige Alkali verseift worden.





und

Für das erstgenannte Formezan benutzten wir als passive Komponente das bereits früher verwendete o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril (Glyoxylsäurenitril-o-methoxyphenylhydrazon):

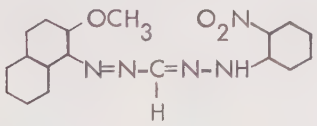


Die Kupplung erfolgte in wässrig-methanolischer Lösung bei Gegenwart von viel Alkali. Auch hier gelang es nicht, ein zur Umkristallisation geeignetes Lösungsmittel zu finden. Die Reinigung mußte wiederum durch häufiges Umfällen und zwar aus Dioxan und 50%igem Alkohol durchgeführt werden. Das reine Formazan, ein fast schwarzes Pulver, war bei 320° noch nicht geschmolzen. Es löste sich in Pyridin, Dimethylformamid und Dioxan mit rotvioletter Farbe. In Methanol Äthanol und Eisessig war es nur mäßig löslich. In Dimethylforamid zeigte es zwei Maxima, ein schwächeres bei 414 nm und ein stärker ausgeprägtes bei 549 nm. In konz. Schwefelsäure trat grüne Halochromie auf. In Dimethylformamid bildete sich mit Kupferacetat ein blauer Komplex. Die Analyse ergab Werte, die der Summenfor-

mel des 1-(2-Methoxyphenyl)-5-(2-methoxy-1-naphthyl)-3-cyanoformazan entsprachen. $C_{20}H_{17}N_5O_2$ (378).

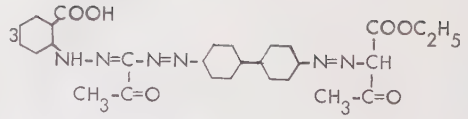
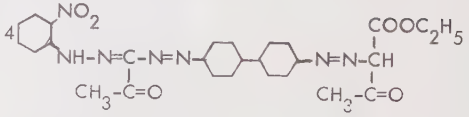
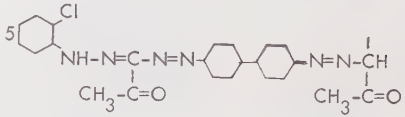
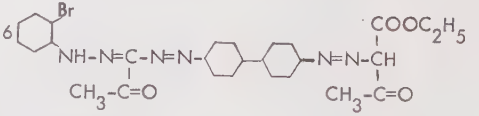
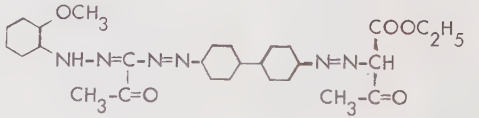
Für das zweite Formazan wurde als passive Komponente o-Nitrophenyl-azo-acetonitril (Glyoxylsäurenitril-o-nitrophenylhydrazon) benötigt. Dieses war in der Literatur noch nicht beschrieben. Wir erhielten es durch Kuppeln von o-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Cyanessigsäure in alkalischer Lösung im Verh. 1:1. Das Rohprodukt, ein gelbroter Niederschlag, enthält dem Rotstich nach zu schließen etwas Formazan, das durch Kupplung 2:1 entstanden ist. Durch Lösen in einem Gemisch von Dioxan und Methanol, Kochen mit Tierkohle, Ausfällen mit verd. HCl und wiederholtes Umkristallisieren aus verd. Methanol wurde das Hydrazon analysenrein erhalten. Es bildete gelbe Nadeln vom Smp. 140°-142°.

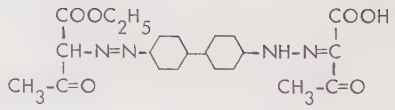
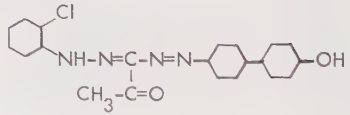
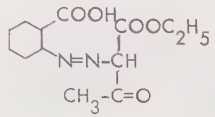
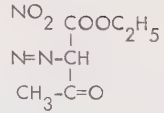
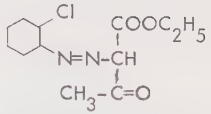
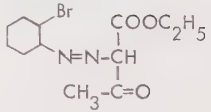
Die Kupplung mit dem Diazoniumsalz aus 2-Methoxy-1-naphthylaminohydrochlorid wurde im wesentlichen in der gleichen Weise durchgeführt wie beim Glyxylsäurenitril-o-methoxyphenylhydrazon. Das Rohprodukt wurde aus Benzol-Alkohol vorsichtig umgefällt bis eine Probe im Chromatogramm einheitlich erschien. Das reine Formazan war ein blaurotes Pulver vom Smp. 240°-242°. In den üblichen organischen Medien löste es sich mit blauroter Farbe. Die Dimethylformamid-lösung zeigte ein Absorbtionsmaximum von 510 nm. Die Lösung in konz. Schwefelsäure war tief blaustichig grün, wie dies für ein Formazan solcher Konstitution zu erwarten war. Die Analyse bestätigte die Formazanformel:

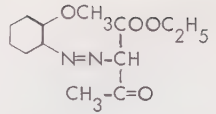
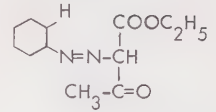
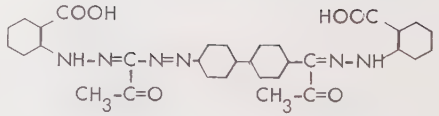
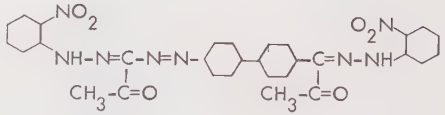
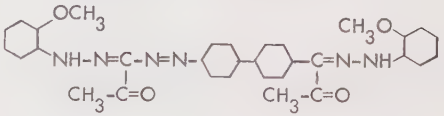
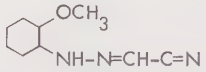
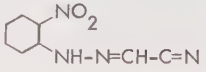


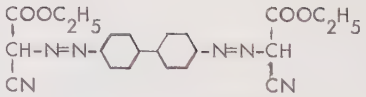
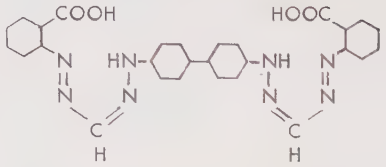
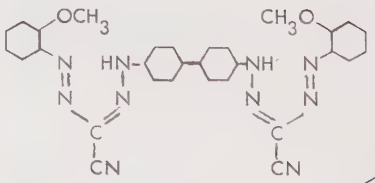
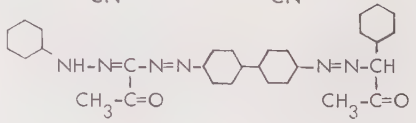
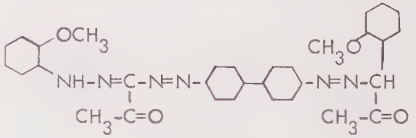

Mit Kupferacetat entstand in Dimethylformamid ein blauer Komplex. Es ist wahrscheinlich, daß die bei unseren neuen Formazanen mit dem 2-Methoxy-1-naphthtylrest als Endglied beobachteten Komplex dem bekannten Hunter-Typus mit isolierten Nebenvalenzringsystemen angehören. Zumindest ist das von M. Ziegler 19 [1.] für

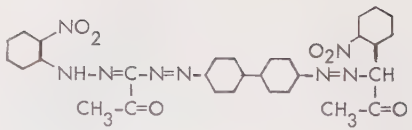
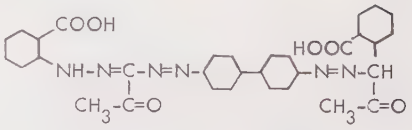
1.) M. Ziegler Diss. Basel 19 unverk. Fassung S. 51

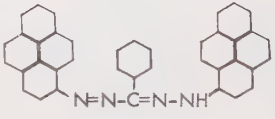
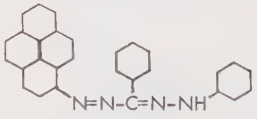
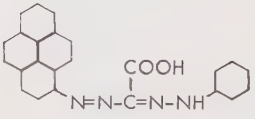
| | | | Smp. | mμ | mμ | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3  | $C_{28}H_{25}N_6O_6$ | 543,6 | 340° C | 476 | | ber. 62,6<br>62,8 | 4,65<br>4,5 | 15,5<br>15,0 | |
| 4  | $C_{27}H_{24}N_4O_6$ | 544,7 | 300° C | 392 | | | | | |
| 5  | $C_{27}H_{24}N_6O_4Cl$ | 526,1 | 300° C | 452 | 303 | | | | |
| 6  | $C_{27}H_{24}N_6O_4Br$ | 570,4 | 225°-230° | 467 | 302 | | | | |
|  | $C_{28}H_{27}N_6O_5$ | 529,5 | 207°-210° | 455 | 304 | | | | |

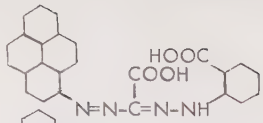
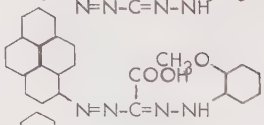
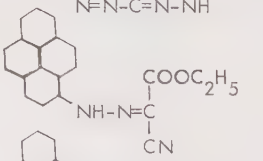
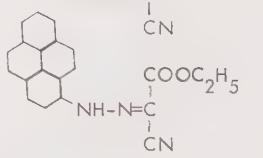
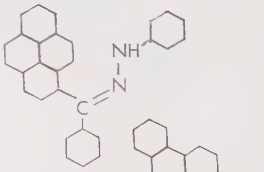
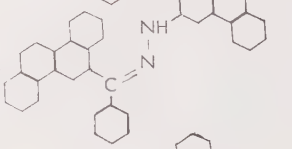
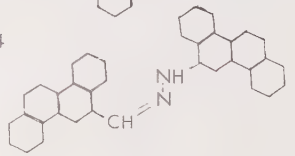
| | | | Smp. | mμ | mμ | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 |  | $C_{22}H_{22}N_4O_6$ | 438,2 | 360° | | ber. 61,0 | 4,6 | 12,8 | 21,6 |
| | | | | | | 61,2 | 4,4 | 13,2 | 21,2 |
| 13 |  | $C_{21}H_{17}N_4O_2Cl$ | 392,8 | 152°-155° | | | | | |
| 8 |  | $C_{13}H_{14}N_2O_5$ | 278,3 | 157°-160° | C.Bülow u. F. Schaub B. 41 2365 (1908) | | | | |
| 10 |  | $C_{12}H_{13}N_3O_5$ | 279,3 | 90°-93° | F.D.Chattaway u. D.R.Ashworth J.C.S. Bd. I. 475 (1933) | | | | |
| 12 |  | $C_{12}H_{13}N_2O_3Cl$ | 268,7 | 55°-56° | | | | | |
| 14 |  | $C_{12}H_{13}N_2O_3Br$ | 313,1 | 65°-68° | | | | | |

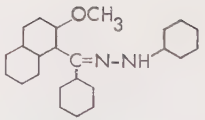
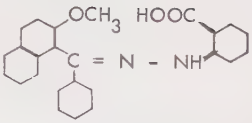
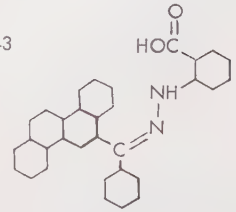
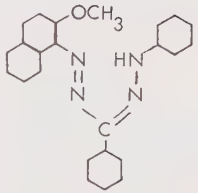
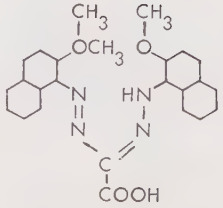
| | | | Smp. | mμ | mμ | | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 |  | $C_{13}H_{16}N_2O_4$ | 264,3 | 83°-85° | | ber. | 59,2 | 6,07 | 10,6 | 24,2 |
| | | | | | | | 58,91 | 6,01 | 10,8 | 24,31 |
| 18 |  | $C_{12}H_{14}N_2O_3$ | 234,3 | | | E.Bamberger und L.Lorenzen B 25 3539 (1908) E.Bamberger und Gryter J.pr.Chem. 64 222 (1901) | | | | |
| 20 |  | $C_{32}H_{26}N_6O_6$ | 590,6 | 300° | 388 | 493 | | | | |
| 21 |  | $C_{30}H_{24}N_8O_6$ | 592,6 | 300° | 485 | ber. | 60,5 | 4,36 | 18,8 | |
| | | | | | | | 60,7 | 4,2 | 18,5 | |
| 24 |  | $C_{32}H_{30}N_6O_6$ | 564,4 | 207°-210° | 493 | ber. | 68,0 | 5,35 | 15,0 | |
| | | | | | | | 67,75 | 5,2 | 15,1 | |
| 31 |  | $C_7H_9N_3O$ | 176 | 115°-117° | 470 | ber. | 62,5 | 5,6 | 23,6 | |
| | | | | | | | 62,6 | 5,3 | 23,2 | |
| 59 |  | $C_8H_6N_4O_2$ | 191 | 140°-143° | | ber. | 51,1 | 3,4 | 30,1 | |
| | | | | | | | 51,4 | 3,3 | 29,8 | |

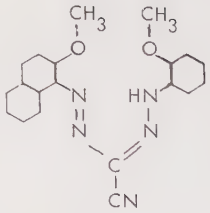
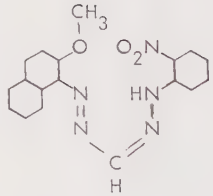
| | | | Smp. | mμ | mμ | | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| |  | $C_{22}H_{20}N_6O_4$ | 210°-213° | | | ber. | 60,5 | 4,6 | 19,4 | |
| | | | | | | | 60,2 | 4,6 | 19,4 | |
| 30 |  | $C_{28}H_{22}N_8O_4$ | 436,4 | 340° | | ber. | 62,9 | 4,1 | 21,0 | |
| | | | | | | | 62,6 | 4,3 | 21,3 | |
| 32 |  | $C_{30}H_{24}N_{10}O_2$ | 596,6 | 340° | 555 | ber. | 64,8 | 4,3 | 25,4 | |
| | | | | | | | 64,9 | 4,3 | 25,2 | |
| 28 |  | $C_{30}H_{26}N_6O_2$ | 502,6 | 140°-143° | | ber. | 71,6 | 5,14 | | |
| | | | | | | | 71,6 | 4,7 | | |
| 27 |  | $C_{32}H_{30}N_6O_6$ | 564,4 | 142°-145° | 498 | ber. | 68,0 | 5,35 | 15,0 | |
| | | | | | | | 67,6 | 5,05 | 14,8 | |

| | | | Smp. | mμ | mμ | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| |  | $C_{30}H_{24}N_8O_6$ | 592,6 | 130°-133° | | | | | |
| 26 |  | $C_{32}H_{26}N_6O_6$ | 590,6 | 175°-180° | 411 | | | | |

| | | | | Schmelzpunkt | Absorbtion max. | | %C | %H | %N | Komplexe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35 |  | $C_{39}H_{24}N_4$ | 551,3 | 220°-221° | 380 | 637 | ber. 85,4<br>85,4 | 4,4<br>4,58 | 10,2<br>9,99 | Cu (schwarz) |
| 37 |  | $C_{29}H_{20}N_4$ | 424,5 | 191°-193°<br>172°-175° | 368<br>367 | 592<br>566 | ber. 82,4<br>82,4<br>82,2 | 4,74<br>4,8<br>4,9 | 12,86<br>12,7<br>12,9 | Cu (blau) |
| 41 |  | $C_{24}H_{16}N_4O_2$ | 394 | 153°-155° | 381 | 479 | ber. 73,6<br>73,6 | 4,0<br>4,1 | 14,3<br>14,4 | (Ni) rot<br>(Cu) blaustichig rot |

| | | | Schmelzpunkt | Absorption λ max. | | | %C | %H | %N | Komplexe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 40 |  | $C_{25}H_{16}N_4O_4$ | 438,4 | 220°-222° | 345 | 542 | ber. 69 | 3,7 | 12,8 | (Cu) blaurot |
| | | | | | | | 68,8 | 3,6 | 13 | (Ni) blau |
| 39 |  | $C_{25}H_{18}N_4O_3$ | 425,5 | 243°-246° | 509 | | ber. 71,2 | 4,6 | 13,5 | (Cu) blaurot |
| | | | | | | | 71,2 | 5,1 | 13,8 | (Ni) blaurot |
| 33 |  | $C_{21}H_{15}N_3O_2$ | 343,3 | 120° Uw. 210°-213° | 393 | 442 | ber. 73,8 | 4,4 | 12,3 | |
| | | | | | | | 73,4 | 4,4 | 12,3 | |
| 34 |  | $C_{21}H_{15}N_3O_2$ | 343,3 | 218°-221° | 394 | 454 | | 73,8 | 4,2 | 12,6 |
| 36 |  | $C_{29}H_{20}N_2$ | 396,5 | 125°-128° (P) | 351 | 558 | ber. 88,2 | 4,8 | 7,0 | |
| | | | | | | | 88,1 | 5,2 | 6,7 | |
| 42 |  | $C_{43}H_{29}N_2$ | 576,3 | 1.) 161°-164° (DMF.) 2.) 123°-126° (DMF.) | 322 | 548 538 | ber. 90,02 | 4,87 | 4,91 | |
| | | | | | | | 89,9 | 5,2 | 4,96 | |
| 44 |  | $C_{37}H_{24}N_2$ | 498,3 | 164°-167° | (P) 322 | 535 | ber. 89,9 | 4,63 | 5,6 | |
| | | | | | | | 90,0 | 4,9 | 5,25 | |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 47 |  | $C_{24}H_{20}N_2O$ | 352,4 | 135°-137° | (B.) 336 511 | ber. | 81,6 | 5,75 | 7,9 |
| | | | | | | | 81,5 | 5,8 | 8,3 |
| 49 |  | $C_{25}H_{20}N_2O_3$ | 396,4 | 178°-181° | (DMF.) 334 521 | ber. | 75,63 | 5,08 | 7,06 |
| | | | | | | | 75,5 | 5,0 | 7,38 |
| 43 |  | $C_{32}H_{23}N_2O_2$ | 468,5 | 305°-308° | (DMF.) 321 534 | ber. | 82,5 | 4,7 | 5,97 |
| | | | | | | | 82,3 | 4,4 | 5,5 |
| |  | $C_{24}H_{20}N_4O$ | 380,4 | 180°-181° | (B) 334 563 | ber. | 75,77 | 5,3 | 14,7 blau (Ni) |
| | | | | | | | 75,5 | 5,56 | 14,6 blaurot (Cu) |
| |  | $C_{24}H_{20}N_4O_4$ | 439,6 | 320° | 343 506 | ber. | 67,5 | 4,6 | 13,1 violett (Ni) |
| | | | | | | | 67,5 | 4,55 | 12,9 violett (Cu) |

| | | | Schmelzpunkt | max. | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  | $C_{20}H_{17}N_5O_2$ | 353,4 | 320° | 414 | 549 | ber. 67,9<br>67,5 | 4,8<br>4,7 | 18,7<br>19,0 | violett (Ni)<br>mattblau (Cu) |
|  | $C_{18}H_{15}N_5O_3$ | 351,5 | 240°-242° | | 510 | 62,0<br>62,1 | 4,3<br>4,4 | 20,0<br>19,9 | 13,7 violett (Ni)<br>13,9 blau (Cu) |

Formazane mit o-Methoxyphenylrest als Endglied nachgewiesen worden. Es wäre recht reizvoll, zu untersuchen, ob die Formazane mit 2-Methoxy-1-naphthylrest als Endglied sich unter etwas energischeren Bedingungen, etwa beim Erhitzen von Kobaltsalzen in Pyridin oder Dimethylformamid entmethylieren lassen. Dies wäre präparativ insofern von Bedeutung als bei der geringen Kupplungsenergie der diazotierten o-Amino-naphthole o-Oxynaphthylformazane meist schwer zugänglich sind. Eine solche Untersuchung hätte jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschritten. So muß diese Untersuchung einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

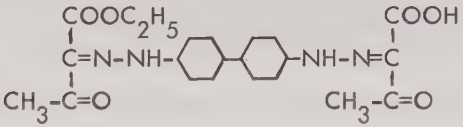
## Experimenteller Teil

Im experimentellen Teil werden nur die Vorschriften für die Ausgangsmaterialien und für die analysenrein erhaltenen Produkte mitgeteilt.

① Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon) nach Diss. E. Herzog Basel 1952

18,5 g (0,1 Mol) Benzidin werden mit 50 ml 31%iger Salzsäure (43 ml konz. Salzsäure + 7 ml Wasser) angerührt und erwärmt, bis das Benzidindihydrochlorid als feinkörnige Suspension vorliegt. Diese Suspension wird auf +3° C gekühlt. Dann gibt man eine gekühlte Lösung von 15 g (0,22 Mol) $NaNO_2$ in 80 ml Wasser im Laufe von einer Stunde und 30 min tropfenweise dazu. Mit KJ-Stärke-Papier wird in der üblichen Weise der Endpunkt der Tetrazotierung festgestellt. Nach beendeter Tetrazotierung wird rasch filtriert. Ausgefallenes Tetrazoniumsalz wird mit Wasser nachgewaschen, so daß schließlich alles Tetrazoniumsalz gelöst vorliegt. Nun bereitet man eine Lösung aus 28 g KOH in 280 ml Wasser, kühlt mit Eis-Kochsalzmischung und läßt unter kräftigem Rühren gleichzeitig 45,5 g (0,4 Mol) Acetessigester und die Tetrazoniumsalzlösung in die alkalische Lösung einlaufen. Es scheidet sich sofort ein canariengelbes Produkt aus. Nach wenigen Augenblicken entsteht auch ein bordeauxrotes Nebenprodukt, welches das gelbe Hauptprodukt verunreinigt. Bisweilen ist der Niederschlag von Anfang an durch die rote Substanz verunreinigt. Sobald die Niederschlagsbildung beendet ist, wird abgenutscht, mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet. Das rote Produkt wird zerrieben und im Soxleth-Apparat mit Alkohol extrahiert, wobei durch Anwendung eines langen Kühlers und durch langsames Siedenlassen dafür gesorgt wird, daß die Temperatur im Hülsenraum nicht über 20° C steigt. Der Extrakt wird mit Tierkohle kurz aufgekocht und filtriert. Dann wird durch vorsichtigen Zusatz von Wasser die Hauptmenge ausgefällt. Sie kann durch weiteres Umkristallisieren aus Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von Tierkohle völlig gereinigt werden. Das reine Präparat bildet ein canariengelbes Pulver vom Smp. 197°-198° C.

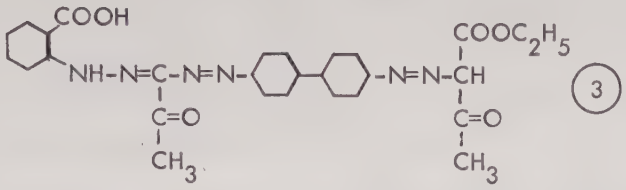
(2) Verseifungsprodukt des Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazons)



4,6 g (0,01 Mol) Bis-(acetylglyoxylsäureäthylester-phenylhydrazon) wurden in 2 l Alkohol gelöst. Die gelbe Lösung wurde mit einer solchen aus 1,2 g (0,03 Mol) NaOH in 50 ml Alkohol versetzt. Es trat sofort starke Rotfärbung auf. Die Mischung wurde bei Zimmtertemperatur zwei Tage lang stehen gelassen. Die Lösungsfarbe veränderte sich allmählich nach gelb, und das Verseifungsprodukt fiel als heller voluminöser bräunlicher Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Dann wurde er in verdünnter NaOH aufgenommen, mit Tierkohle versetzt und gerührt. Die Lösung wurde kalt filtriert, die freie Säure mit verd. HCl ausgefällt und abfiltriert. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Danach war aus der hellbraunen Substanz ein schwach gelbes fast farbloses Pulver geworden, das bei 340° noch nicht geschmolzen war. Es war in Wasser mit gelber, in NaOH mit Alkohol mit roter Farbe löslich und in Alkohol allein unlöslich.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{22}N_4O_6$ | 440,3 | ber. | 61,0 | 4,6 | 12,8 |
| | | | 61,2 | 4,4 | 13,2 |

Kupplungsprodukt von o-Carboxyphenyldiazoniumchlorid mit dem Verseifungsprodukt (2)



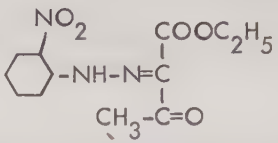

(3)

2,8 g (0,02 Mol) Anthranilsäure wurden in 1 ml konz. HCl und 50 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 1,4 g (0,02 Mol) NaNO in 10 ml Wasser diazotiert. Andererseits wurden 4,5 g (0,01 Mol) Verseifungsprodukt in 250 ml Wasser und 13 ml 2n NaOH gelöst. Diese Lösung wurde auf 0 C gekühlt. Dann wurde unter kräftigem Rühren die kalte Diazoniumsalzlösung langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot. Nach eintägigem Stehen war ein dunkelroter Niederschlag ausgefallen. Er wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und abfiltriert. Er wurde mit heißem Wasser und mit wässrigem Alkohol gewaschen. Dann wurde er in 100 ml 10%igem alkoholischem Alkali aufgenommen und mit verd. Salzsäure vorsichtig ausgefällt, bis die Mischung schwach alkalisch war. Dann wurde abfiltriert. So wurde mehrmals umgefällt. Das Filtrat wurde verworfen. Die Substanz bildete ein rotbraunes Pulver, das bei 230-235° C die Farbe nach hellrot wechselte und bei 340° C noch nicht geschmolzen war. Sie war löslich in alkoholischer Alkali mit blauroter Farbe, sie war auch in Pyridin, Dimethylformamid und Benzol löslich und mäßig löslich in verd. wässriger NaOH mit roter Farbe. In konz. Schwefelsäure gab sie blaugrüne Halochromie. Versuche, sie umzukristallisieren, mißlangen.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{26}N_6O_6$ | 543,6 | ber. | 62,4 | 4,6 | 15,5 |
| | | | 62,8 | 4,5 | 15,0 |

Acetylglyoxylsäureäthylester-2-nitrophenylhydrazon. (10)

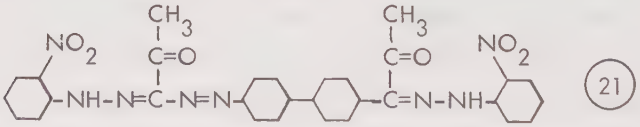
Nach F. D. Chattaway und Ashworth J. Chem. Soc. 475 (1933)



13,8 g (0,1 Mol) o-Nitranilin wurden in 40 ml Eisessig und 100 ml konz. Salzsäure mit einer Lösung von 7 g (0,1 Mol) $NaNO_2$ in 40 ml Wasser bei 0° C diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde filtriert und langsam unter kräftigem Rühren einer auf 0° C gekühlten Mischung von 13 g (0,1 Mol) Acetessigester und 50 ml Alkohol und 50 ml Wasser, welches 35 g kristallines Na-Acetat enthielt, zugesetzt. Danach wurde noch eine halbe Stunde weitergerührt und gekühlt. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert und einige Male aus Alkohol umkristallisiert. o-Nitrophenylazo-acetessigester fiel als Masse von tiefgelben Blättchen aus vom Smp. 90°-95° C (Lit. 93°).

Ausbeute: 24 g (85% d.Th.)

Kupplungsprodukt von Vorstufe (10) mit tetrazotiertem Benzidin.



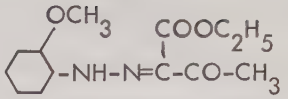
(21)

1,8 g (0,01 Mol) Benzidin wurden in 50 ml 0,1 n HCl mit 1,4 g (0,02 Mol) $NaNO_2$, gelöst in 10 ml Wasser, bei 0° C unter Rühren tetrazotiert. Diese Tetrazoniumlösung wurde dann in eine Lösung aus 2,8 g Hydrazon 10 und 2 g NaOH in 100 ml Alkohol langsam in kleinen Anteilen unter Rühren bei +5° C zugegeben. Das Gemisch färbte sich dabei rot und es fiel ein roter Niederschlag aus. Niederschlag und Lösung wurden zusammen für 14 Stunden in den Eisschrank gestellt. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert. Zur Reinigung wurde er in heißem Pyridin gelöst, etwas Wasser zugegeben und erkalten lassen. Der Teil, der dann ausgefallen war, wurde

abfiltriert, und durch mehrfaches Umfällen aus Pyridin mit Wasser gereinigt. Aus dem Filtrat ließ sich kein reines Produkt gewinnen. Schließlich lag die gereinigte Substanz als rotes Pulver vor, das bei 300° noch nicht geschmolzen war. Sie war unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig, gut löslich in Acetynhydrid und in Pyridin mit roter Farbe. In alkoholischem Alkali löste sie sich blaustichig rot und in konz. $H_2SO_4$ blaugrün.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{30}H_{24}N_8O_6$ | (592,5) | ber. | 60,5 | 4,36 | 18,8 |
| | | | 60,7 | 4,2 | 18,5 |

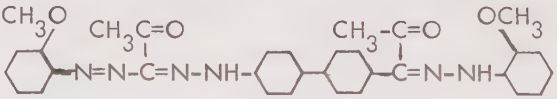
Acetylglyoxylsäureester-o-methoxyphenylhydrazon. (16)



12,3 g (0,1 Mol) o-Anisidin wurden in 100 ml Wasser und 40 ml konz. HCl gelöst und bei 0° C diazotiert mit einer Lösung von 7 g (0,1 Mol) $NaNO_2$ in 50 ml Wasser. Andererseits wurde eine Lösung aus 15 g (0,12 Mol) Acetessigester, 200 ml Methanol, 20 g Na-Acetat und 5 g NaOH hergestellt. Diese wurde noch mit 100 ml Wasser versetzt und dann auf 0° C gebracht. Zu dieser Lösung wurde die Diazoniumlösung tropfenweise unter schnellem Rühren und Kühlen zugefügt. Es fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus. Nachdem alles Diazoniumsalz zugegeben war, wurde noch eine halbe Stunde weitergerührt und gekühlt. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert. Er wurde einige Male aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Nadeln Smp. 83°-85° C.

| Ausbeute: 23 g (89% d.Th.) | | | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{16}N_2O_4$ | 264,3 | ber. | 59,2 | 6,07 | 10,6 | 24,2 |
| | | | 58,9 | 6,01 | 10,8 | 24,3 |

Kupplungsprodukt von tetrazotiertem Benzidin mit Vorstufe (16)



(24)

5,2 g (0,02 Mol) Acetylglyoxylsäureester-o-methoxyphenylhydrazon wurden in 100 ml Äthanol gelöst. Die Lösung wurde mit 5 g KOH alkalisch gemacht und dann bei 0° C unter Rühren langsam mit einer in der üblichen Weise dargestellten Tetrazoniumlösung aus 1,8 g (0,01 Mol) Benzidin versetzt. Die Lösung färbte sich sofort tiefrot und ein Niederschlag fiel aus. Nach 12 Stunden Stehen im Kühlschrank wurde er abfiltriert. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin mit verd. HCl gefällt. Im neutralen Bereich fiel ein Teil aus und wurde abfiltriert. Das rote Filtrat mit dem Rest wurde verworfen. Rohausbeute: 4 g

Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem Eisessig gelöst, etwas Wasser zugege-

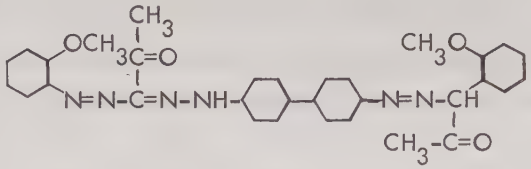
ben, und langsam auf 0° C abgekühlt. Dabei fiel sie amorph aus. Dies wurde einige Male wiederholt. Schließlich lag ein schwarzes Pulver vom Smp. 207°-210° C vor. Löslich in Pyridin, Dimethylformamid und Benzol mit roter Farbe, in alkoholischer Alkalilösung mit blauroter Farbe. Blaugrüne Halochromie in konz. $H_2SO_4$.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{32}H_{30}N_6O_6$ | (564,4) | ber. | 68,0 | 5,35 | 15,0 |
| | | | 67,75 | 5,2 | 15,1 |

Dem Analysenergebnis nach muß bei der Kupplung $N_2$ abgespalten worden sein (s. Theoret. Teil)

Kupplungsprodukt von diazotiertem Anisidin mit dem Verseifungsprodukt (2)

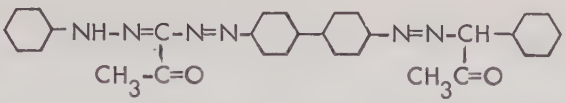
(27)



5,5 g (0,01 Mol) Bis-(acetylglyoxylsäuremonoäthylester-phenylhydrazon) wurden in 100 ml Methanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 5 g KOH in 50 ml Wasser gegeben und außerdem 80 ml Pyridin. Dann wurden 2,5 g (0,02 Mol) o-Anisidin in 5 ml HCl konz. und 50 ml Wasser gelöst und mit 1,4 g (0,02 Mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser bei 0° unter Rühren diazotiert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde dann tropfenweise unter Rühren und Kühlen in die kalte alkalische Lösung der passiven Komponente gegeben. Nachdem alles zugefügt war, wurde der Mischung 14 Stunden Zeit gegeben zu reagieren. Nach dieser Zeit hatte sich ein roter Niederschlag ausgeschieden. Dieser wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und in heißem Pyridin gelöst. Zu der heißen Pyridinlösung wurde ein Gemisch von Alkohol und Wasser im Verhältnis 5:1 gegeben bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen schied sich der Hauptteil des Farbstoffes wieder aus. Dieser Prozeß wurde fünfmal wiederholt. Die Substanz bildete dann ein rotes amorphes Pulver vom Smp. 142-145°. Sie war schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Pyridin und Dimethylformamid mit roter Farbe. In konz. $H_2SO_4$ zeigte sie blaugrüne Halochromie. $\lambda_{max}$ bei 498 mμ.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{32}H_{30}N_6O_4$ | 564,4 | ber. | 68,0 | 5,3 | 15,0 |
| | | | 67,6 | 5,0 | 14,8 |

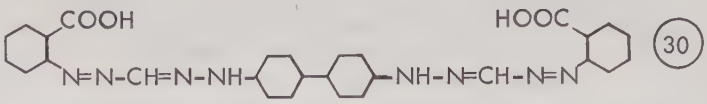
Kupplungsprodukt von Benzoldiazoniumchlorid mit Verseifungsprodukt (2)

(28) 

5,5 g (0,01 Mol) Bis-(acetylglyoxylsäuremonoäthylester-phenylhydrazon wurden in 50 ml 10%iger Kalilauge gelöst, und zu dieser Lösung 100 ml Alkohol und 80 ml Pyridin gegeben. Dann wurden 2 g, (ungefähr 0,02 Mol) Anilin in 50 ml Wasser mit 3 ml konz. HCl und 1,4 g (0,02 Mol) $NaNO_2$, gelöst in 10 ml Wasser, diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wurde filtriert. Dann wurde das Filtrat zu der alkalischen Hydrazonlösung unter Rühren und Kühlen langsam zutropfen gelassen. Darauf wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden bei 0° gehalten. Nach dieser Zeit hatte sich das Kupplungsprodukt ausgeschieden. Es wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und in heißem Pyridin gelöst. Die Pyridinlösung wurde filtriert und in der Hitze vorsichtig mit wenig Wasser versetzt. Beim Erkalten fiel ein rotbrauner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert. Dieses Umfällen wurde einige Male wiederholt. Schließlich lag ein rotes Pulver vor, welches bei 140°-143° schmolz. Es war in Pyridin gut, in Eisessig mäßig und in Alkohol schlecht löslich mit roter Farbe. In konz. $H_2SO_4$ löste sich die Substanz mit grüner Farbe.

| | | | %C | %H |
|---|---|---|---|---|
| $C_{30}H_{26}N_6O_2$ | 502,6 | ber. | 72,1 | 5,1 |
| | | | 71,7 | 4,8 |

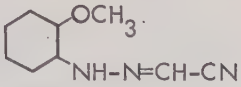
Kupplungsprodukt von Benzidin tetrazotiert mit Cyanessigsäure-o-carboxyphenylhydrazon.




5,6 g (0,04 Mol) Anthranilsäure wurden in 100 ml 0,1 n HCl mit 2,8 g (0,04 Mol) $NaNO_2$, gelöst in 50 ml Wasser, diazotiert. Daneben wurden 4,4 g (0,04 Mol) Cyanessigsäure in 100 ml 5%iger NaOH aufgelöst. Diese Lösung wurde auf 0° gebracht. Dann wurde die Diazoniumlösung langsam unter Rühren dazugegeben. Die Mischung wurde 30 min lang gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde als rote Lösung gekühlt weiterverwendet. Andererseits wurde eine Mischung aus 1,8 g (0,01 Mol) Benzidin in 100 ml 0,1 n HCl mit 1,4 g (0,02 Mol) $NaNO_2$ in 50 ml Wasser zu einer klaren gelben Lösung, diazotiert. Diese wurde unter Rühren zu der gekühlten roten Lösung langsam zugegeben. Dabei fiel sofort ein blauroter Niederschlag aus. Nachdem die beiden Lösungen vereinigt waren, wurde noch 15 min gerührt und gekühlt. Dann wurde die Mischung mit verd. HCl neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde er mit Dioxan gewaschen, bis das Dioxan farblos in das Filtrat ging. Darauf wurde er in Dimethylformamid gelöst, Alkohol zugegeben und das Ganze im Eisschrank stehen gelassen. Nach 14 Stunden hatte sich das Produkt wieder ausgeschieden. Dieses Fällen wurde mehrmals wiederholt. Das ergab eine Substanz, die bei 360° noch nicht geschmolzen war. Sie war in Pyridin und Dimethylformamid mit blauroter Farbe löslich, in Dioxan und Methanol unlöslich. In konz. $H_2SO_4$ löste sie sich nur langsam mit blauer Farbe. Die Analysenergebnisse sprechen für doppelte Kupplung und Abspaltung der vorher verseiften Cyanogruppen.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{22}N_8O_4$ | 436,4 | ber. | 62,9 | 4,1 | 21,0 |
| | | | 62,6 | 4,3 | 21,3 |

Glyoxylsäurenitril-o-methoxyphenylhydrazon oder o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril.

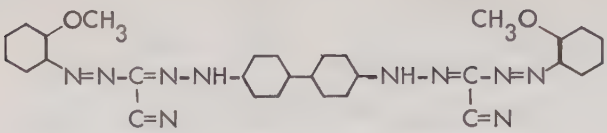



(31)

3,3 g (0,03 Mol) Cyanessigsäure wurden in 100 ml Wasser aufgelöst und mit 3 g NaOH versetzt. Andererseits wurden 2,5 g (0,02 Mol) o-Anisidin in 100 ml Wasser und 2 ml konz. HCl diazotiert mit einer Lösung von 1,4 g (0,02 Mol) $NaNO_2$ in 50 ml Wasser. Diese Lösung wurde nun rasch unter Rühren in die vorgekühlte Lösung der Cyanessigsäure gebracht. Sofort fiel ein roter Niederschlag aus, welchem auf Zugabe von verd. HCl noch weiterer folgte. Nun wurde alles zusammen abfiltriert. Das Produkt wurde als Alkohol umkristallisiert. Dabei fiel zuerst eine dunkelrote Substanz aus, welche blaue Halochromie in konz. $H_2SO_4$ zeigte und sich in Eisessig und HCl mit $TiCl_3$ reduzieren ließ. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und verworfen. Das rote Filtrat wurde mit verd. HCl behandelt, worauf wieder ein Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Er wurde aus Alkohol-Wasser umkristallisiert. Hierbei wurden zwei Substanzen erhalten. Eine, die als schlecht löslicher Teil zuerst amorph ausfiel und hellrot war, und vermutlich ein Gemisch aus verschiedenen Substanzen darstellte, und eine zweite, die erst nach weiterem Einengen der Lösung in schönen dunkelroten Nadeln sich abschied. Letztere Substanz, aus Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 115°-117°. Die Analyse stimmte auf die Summenformel des Glyoxylsäurenitril-o-methoxyphenylhydrazones. Sie lief auf einem Papierchromatogramm in Alkohol-Wasser Gemisch 2:1 einheitlich. Die Substanz war löslich in Dioxan, Benzol, Alkohol und Eisessig mit roter Farbe.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_9H_9N_3O$ | 176 | ber. | 62,5 | 5,6 | 23,6 |
| | | | 62,6 | 5,3 | 23,2 |

5,5'-(o-Methoxyphenyl)-1,1'-biphenylen-3,3'-dicyano-diformazan

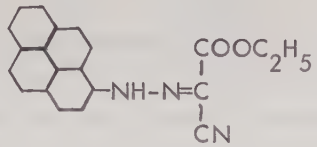



(32)

5,6 g (0,02 Mol) o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril wurden in 100 ml Methanol zusammen mit 2 g NaOH gelöst. Diese Lösung war Reaktionspartner für eine zweite, die aus (0,01 Mol) 1,8 g Benzidin in 150 ml Wasser und 1 ml konz. HCl mit (0,02 Mol) 1,4 g $NaNO_2$ in 50 ml Wasser unter Kühlung bereitet wurde. Diese zweite Lösung wurde der ersteren langsam bei +10 zugefügt. Sofort fiel ein blauschwarzer Niederschlag aus, welcher 5 min., nachdem alles zugegeben war, abgesaugt wurde. Er wurde mit Methanol und danach mit Dioxan gewaschen, bis das Lösungsmittel sich nicht mehr färbte. Es blieb ein blauschwarzer Rückstand übrig, während das Filtrat blaurot war. Der Rückstand war nur in Pyridin und Dimethylformamid mit blauroter Farbe löslich. Er wurde mehrmals unter Kühlung im Eisschrank aus Pyridin-Dioxan-Gemisch 1:1 umgefällt. Bei 340° war die Substanz noch nicht geschmolzen. In konz. $H_2SO_4$ löste sie sich mit grüner Farbe.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{30}H_{24}N_{10}O_2$ | 596,6 | ber. | 64,8 | 4,3 | 25,4 |
| | | | 64,9 | 4,3 | 25,2 |

Cyanglyoxylsäureester-3-pyrenylhydrazon (oder 3-Pyrenyl-azo-cyanessigester)

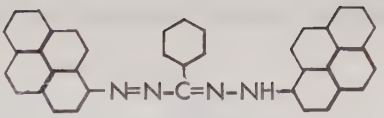



(33)

2,2 g (0,01 Mol) 3-Aminopyren wurden in 100 ml Wasser und 0,5 ml konz. Schwefelsäure mit einer Lösung von 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$ in 10 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung wurde in eine Mischung von 3 g KOH, 5 g Na-Acetat, 50 ml Äthanol und 50 ml Wasser bei 0° langsam unter Rühren und Kühlen hineingegeben. Gleichzeitig wurde ein Gemisch von 0,55 g (0,005 Mol) Cyanessigester und 10 ml Alkohol zutropfen gelassen. Dann wurde noch durch Zugabe von verd. KOH-Lösung dafür gesorgt, daß die Reaktion des Gemisches immer alkalisch blieb. Diese Mischung wurde eine Stunde im Eisbad gerührt. Dabei fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit Wasser-Alkohol im Verhältnis 1:1 ausgewaschen wurde. Aus der Mutterlauge fiel auf Zusatz von 4 ml konz. $H_2SO_4$ ein Niederschlag aus, der allmählich orangerot wurde. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er zeigte ebenso wie der rotbraune Niederschlag mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie. Beide Niederschläge wurden vereinigt und in Pyridin bei Zimmertemperatur gelöst. Auf Zusatz von Alkohol-Wasser im Verh. 10:1 fiel zuerst eine rote Substanz aus. Sie wurde abfiltriert und, da sie keine Halochromie mit konz. $H_2SO_4$ gab, verworfen. Zurück blieb ein gelbes Filtrat. Aus diesem ließ sich durch weiteren Zusatz von Alkohol-Wasser bei 0° ein orangegelber Niederschlag ausfällen. Dieser gab mit konz. Schwefelsäure violette Farbe. Er ließ sich durch Umkristallisieren aus Pyridin mit Alkohol-Wasser (Verh. Pyridin-Alkohol-Wasser 50:50:5) in analysenreine Form bringen. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 1 g; Smp. 218°-220°. $\lambda_{max.}$ 458 mμ.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{21}H_{15}N_3O_2$ | 343,3 | ber. | 73,8 | 4,4 | 12,3 |
| | | | 73,8 | 4,2 | 12,6 |

1,5-Bis-(3-pyrenyl)-3-phenylformazan.



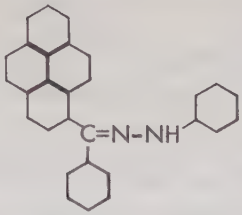
(35)

1 g (0,0045 Mol) 3-Aminopyren wurden in 100 ml Wasser und 1 ml konz. $H_2SO_4$ suspendiert. Die Mischung wurde auf 0° abgekühlt. 0,35 g (0,005 Mol) $NaNO_2$ wurden in 20 ml Wasser gelöst und unter Rühren zu dieser Suspension gegeben. Das Gemisch färbte sich dunkelrot. Dann wurde solange gerührt, bis die salpetrige Säure verbraucht war. Anschließend wurde eine Lösung von 0,3 g (0,0025 Mol) Phenylacetaldehyd in 100 ml Alkohol auf 0° gekühlt und mit 4 g NaOH in 12 ml Wasser 50 ml Methanol, ebenfalls auf 0° gekühlt, versetzt. Das Gemisch färbte sich schwach gelb. Die Diazoniumsalzlösung wurde in dieses gelbe Gemisch langsam unter Rühren hineingegeben. Nach wenigen Minuten begann ein grüner Niederschlag auszufallen. Er wurde 5 Minuten, nachdem alles zugegeben war, abfiltriert, abgesaugt und mit Methanol-Pyridin im Verh. 1:1 und schließlich mit Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur gewaschen. Darauf wurde die Substanz in viel heißem Pyridin gelöst, und durch Zugabe von Wasser in der Hitze und anschließendes Abkühlen umgefällt. Dabei fiel eine blaue Substanz aus, während eine andere rote in Lösung blieb. Die blaue Substanz wurde durch mehrfaches Umfällen aus Pyridin-Wasser weiter gereinigt. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurde eine Probe papierchromatografisch untersucht. Sie lief in Pyridin-Methanol 3:1 als Fließmittel einheitlich. Smp. 220°-221°. Die Verbindung bildete ein blauschwarzes Pulver, welches sich in konz. $H_2SO_4$ mit grüner Farbe löste. Es war auch löslich in Pyridin, Dimethylformamid und Benzol mit grünstichig blauer Farbe, ferner löslich in einem Gemisch von Pyridin und Natronlauge mit grüner Farbe und unlöslich in Alkohol und Eisessig. $\lambda_{max}$ bei 384 mu und bei 637 mu (in Pyridin).

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{39}H_{24}N_4$ | 548,6 | ber | 85,4 | 4,4 | 10,2 |
| | | | 85,4 | 4,58 | 9,99 |

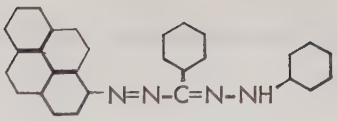
Kupplungsprodukt aus der Reaktion von 3-Pyrenyl-diazoniumchlorid mit Benzaldehyd-phenylhydrazon.

(36)




2,2 g (0,01 Mol) 3-Aminopyren wurden wie üblich in 100 ml Wasser mit 1 ml konz. $H_2SO_4$ und einer Lösung von 10 ml Wasser und 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$ diazotiert. Andererseits wurde eine Mischung aus 100 ml Äthanol und 3 g NaOH und mit 2,0 g (0,01 Mol) Benzaldehyd-phenylhydrazon bereitet, und auf $0^\circ$ gebracht. In dieses Gemisch wurde nun die Diazoniumsalzlösung langsam hineingegeben. Schon während des Zugebens fiel ein blauschwarzer Niederschlag aus. Nach dem Zugeben wurde noch eine halbe Stunde lang gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und aus Pyridin-Wasser mehrmals umgefällt. Die Substanz gab keine Halochromie in konz. $H_2SO_4$. Sie war in Pyridin und Dimethylformamid mit violetter Farbe löslich, kaum löslich war sie in Methanol und unlöslich in alkoholischer Alkalilösung. Smp. $125^\circ$-$128^\circ$. $\lambda_{max.}$ 558 nm; 351 nm. (in Dimethylformamid)

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{20}N_2$ | (396,46) | ber. | 88,2 | 4,8 | 7,0 |
| | | | 88,1 | 5,2 | 6,7 |

1,3-Biphenyl-5-(3-pyrenyl)-formazan. 

(37)

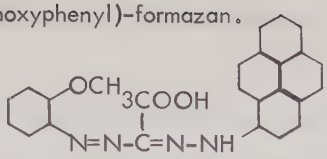
2,2 g (0,01 Mol) 1-Aminopyren wurden in 100 ml Wasser und 1 ml $H_2SO_4$ konz. mit 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$, gelöst in 10 ml Wasser, diazotiert. Darauf wurde eine Lösung von 100 ml Äthanol und 2 g (0,01 Mol) Benzaldehydphenylhydrazon bereitet und mit 3 g KOH alkalisch gemacht. Unter Rühren wurde nun langsam tropfenweise die Diazoniumlösung zugegeben. Die Temperatur stieg dabei zeitweise auf +10° an. Es fiel eine schwarze Substanz aus. Diese wurde abfiltriert und mit Alkohol-Wasser im Verhältnis 1:1 bei gewöhnlicher Temperatur gewaschen. Dann wurde in Pyridin bei Raumtemperatur gelöst, Wasser bis dicht vor dem Ausfallen zugegeben und im Eisschrank einen Tag lang stehen gelassen. Dann war die Substanz ausgefallen. Sie wurde abfiltriert und dieses Verfahren mehrmals wiederholt. Das Endergebnis war ein schwarzblauer Festkörper, der sich in Pyridin mit rotvioletter Farbe löste, in alkoholischer Alkali dagegen unlöslich war. In Pyridin mit alkoholischer Alkali gab es eine schön grünstichig-blaue Färbung, in konz. $H_2SO_4$ graugrüne Farbe. Der Smp. war zunächst undeutlich. Durch ein Chromatogramm einer Alox-Säule mit Dioxan-Methanol im Verhältnis 2:1 als Fliesmittel wurde festgestellt, daß es sich auch bei dem vorgereinigten Produkt immer noch um ein Gemisch von 2 in festem Zustande blauen Substanzen handelte. Durch Auswaschen mit einer Mischung von Aceton-Alkohol im Verhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur konnte die eine Komponente entfernt werden. Der einheitliche Rückstand, der sich in diesem Gemisch nicht gelöst hatte, gab in konz. $H_2SO_4$ graue Farbe. Er war in Pyridin und Dimethylformamid mit rotvioletter Farbe löslich. Beim Schütteln mit Natronlauge schlug die Farbe der Pyridinlösung nach intensiv grünstichig blau um. Unlöslich war die Substanz in Alkohol und alkoholischer Alkali. Smp. 191°-193°. $\lambda_{max.}$ bei 368 nm und bei 592 nm, gemessen in Dimethylformamid.

Die Analyse beider Substanzen stimmte auf das 1,3-Diphenyl-5-(3-pyrenyl)-formazan.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{29}H_{20}N_4$ | 424,5 | ber. | 82,4 | 4,74 | 12,86 |
| | | | 82,4 | 4,8 | 12,7 |

1-(3-Pyrenyl)-3-carboxy-5-(2-methoxyphenyl)-formazan.

(39)




2,8 g (0,01 Mol) o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril wurden in 100 ml Methanol zusammen mit 3 g NaOH gelöst. Diese Lösung wurde auf +5° gebracht. Daneben wurden 2,2 g (0,01 Mol) 3-Aminopyren in 50 ml Wasser und 2 ml konz. HCl mit einer Lösung von 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser diazotiert. Diese Lösung wurde langsam unter kräftigem Rühren der alkalischen Lösung der Kupplungskomponente zugesetzt bei +10°. Sehr bald fiel ein fast schwarzer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, nachdem der letzte Rest Diazoniumsalz zugegeben worden war, und nachdem die Reaktionsmischung mit verd. HCl neutralisiert worden war. Er wurde mit Methanol gewaschen und anschließend in Dioxan gelöst. Dann wurde das gleiche Volumen an Methanol zugegeben und das Gemisch im Eisschrank stehen gelassen. Nach etwa zwei Stunden war die Substanz als rötlich schwarzes Pulver ausgefallen. Nach mehrmaligem Umfällen und anschließendem Trocknen schmolz die Substanz bei 243°-246°. Sie war löslich in Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan und Eisessig mit blauroter Farbe und unlöslich in Methanol und Alkohol. $\lambda_{max.}$ bei 509 nm, gemessen in Dimethylformamid. In konz. $H_2SO_4$ zeigte sie grüne Halochromie. Die Analysenwerte stimmten auf die Formel:

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{18}N_4O_3$ | 425,5 | ber. | 71,2 | 4,6 | 13,5 |
| | | | 71,2 | 5,0 | 13,8 |

1-(3-Pyrenyl)-5-(o-carboxyphenyl)-3-carboxyformazan.

(40)

4,4 (0,01 Mol) 3-Pyrenyl-azo-cyanessigäthylester wurden in 100 ml Methanol und 2 g NaOH aufgelöst, was eine dunkelrote Lösung ergab. Diese wurde auf 0° C gekühlt. Andererseits wurden 1,4 g (0,01 Mol) Anthranilsäure in 50 ml Wasser und 1 ml konz. HCl aufgeschlämmt. Diese Suspension wurde wie üblich mit 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$, in 20 ml Wasser gelöst, diazotiert. Dann wurde die Diazoniumsalzlösung der kalten alkalischen Methanollösung langsam unter kräftigem Rühren zugefügt. Sogleich fiel ein roter Niederschlag aus, welcher nach 30 min. Rührens abfiltriert wurde. Er wurde mit verd. HCl gewaschen. Die Reinigung des Formazans erfolgte durch mehrmaliges Auswaschen mit Methanol und durch Auflösen in 20 Teilen Dioxan, aus welchem es auf Zusatz von 10 Teilen Alkohol und 2 Teilen Wasser bei -10° langsam wieder ausfiel. Auch dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Die Substanz gab grüne Halochromie in konz. $H_2SO_4$. Sie schmolz bei 203°-206°. Sie war löslich in Pyridin, Dimethylformamid mit blauroter Farbe, in Dioxan und mäßig löslich in Eisessig mit roter Farbe. In Methanol und Alkohol war sie schwer löslich. In alkoholischer Alkali löste sie sich mit blauroter Farbe. Sehr schlecht löste sie sich in wässriger NaOH. Der Nickelkomplex war in Dimethylformamid und in Pyridin blau.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{16}N_4O_4$ | 438,4 | ber. | 69,0 | 3,7 | 12,8 |
| | | | 68,8 | 3,6 | 13,0 |

1-(3-Pyrenyl)-5-phenyl-3-carboxyformazan.

(41)

0,9 g (0,01 Mol) Anilin wurden mit 50 ml 1 n HCl in das Hydrochlorid überführt. Dann wurde mit einer Lösung von 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser wie üblich diazotiert. Daneben wurden 1,0 g (0,01 Mol) Cyanessigsäure in 50 ml Wasser zusammen mit 2 g NaOH gelöst. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt. Dann wurde unter Kühlen und Rühren die Diazoniumsalzlösung zugegeben. Das ausgefallene Produkt wurde mit 100 ml Methanol wieder in Lösung gebracht und noch 1 g NaOH zugesetzt. Nun wurden 2,2 g (0,01 Mol) 3-Aminopyren in 50 ml Wasser und 1 ml konz. HCl und gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g (0,01 Mol) NaNO in 20 ml Wasser diazotiert. Diese Lösung wurde der alkalischen Lösung ebenfalls unter Rühren und Kühlen langsam zugesetzt. Es fiel sofort ein roter Niederschlag aus, welcher abfiltriert wurde, kurz nachdem alles Diazoniumsalz zugegeben war. Er wurde mit verd. HCl gewaschen. Die Substanz ließ sich in 10 Teilen Dioxan auflösen und fiel auf Zusatz von 10 Teilen Alkohol und 3 Teilen Wasser langsam wieder aus. Das Auflösen und Ausfällen wurde mehrmals wiederholt. Dann lag das Produkt als dunkelrotes Pulver vom Smp. 153°-155° vor. Sie war löslich in Dimethylformamid, Dioxan und Eisessig mit roter Farbe und schlecht löslich in Methanol. Sie war löslich in alkoholischer Alkali mit roter Farbe. In konz. $H_2SO_4$ gab sie blaue Halochromie.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{16}N_4O_2$ | 395,2 | ber. | 73,6 | 4,0 | 14,3 |
| | | | 73,6 | 4,1 | 14,4 |

2-Methoxy-1-nitronaphthalin. (45)

Nach K. Göttgens Diss. Basel 1957 unverk. Fassung S. 162

43,1 g (0,3 Mol) Nerolin wurden in 200 ml Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Dann wurden unter Rühren 41 ccm konz. Salpetersäure langsam dazutropfen gelassen. Dabei wurde die Temperatur durch gelegentliches Kühlen auf 10° bis 20° gehalten. Nachdem zwei drittel der Salpetersäure zugegeben worden waren, begann der Nitrokörper auszufallen. Als alles zugegeben und die Reaktion beendet war, wurde die Mischung auf 0° abgekühlt, damit möglichst viel sich abschied. Dann wurde gut abgesaugt, und das Filtrat mit ungefähr 15 ml Wasser versetzt und auf -5° abgekühlt. Dabei fiel der Rest aus. Beide Produkte wurden vereinigt und umkristallisiert durch Lösen in Eisessig und Zugabe von 10% des Volumens Wasser. Dieser Prozeß wurde mehrmals wiederholt. Gelbe Blättchen vom Smp. 80°-81°. Ausbeute: 45 g = 78% d.Th.

2-Methoxy-1-aminonaphthalinhydrochlorid. (46)

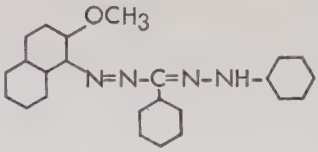
Nach K. Göttgens Diss. Basel 1957 unverk. Fassung S. 162

Ein 1 l fassender Dreihalskolben wurde mit Thermometer, kühler und Rührwerk versehen und mit einer Mischung aus 39 g (0,2 Mol) 2-Methoxy-1-nitronaphthalin und 150 ml Methanol beschickt. Diese Mischung wurde auf 60° erwärmt und dann rasch abgekühlt, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel. Unter Rühren und Kühlen wurden nun bei +10° 70 ml konz. HCl zugegeben und während des folgenden Temperaturanstieges solange gekühlt bis die Temperatur wieder auf 10° gesunken war. Auf dieser Temperatur wurde nun die gelbe Mischung gehalten, während Zink-Staub in Portionen zu 2 bis 3 g alle 5 Minuten zugegeben wurden. Insgesamt wurden 25 g verwendet. Nach jeder zweiten Portion Zink-Staub wurden 10 ml konz. zugegeben. Gegen Ende der Reaktion, als die Mischung sich allmählich zu entfärben begann, ließ man die Temperatur auf 20° steigen. Nachdem alles Zink zugegeben war, wurde noch eine Stunde und 30 Minuten weitergerührt und dann auf 0° gekühlt. Dabei fiel das rohe Aminohydrochlorid als weiße Masse aus. Der Hauptteil wurde

durch Behandeln mit heißem Wasser in Lösung gebracht und der abgesaugte Rückstand mit Methanol extrahiert. Aus der heißen wässrigen Lösung schied sich das Hydrochlorid beim Abkühlen in Form von farblosen Nädelchen wieder aus. Aus der methanolischen Lösung ließ sich mit Wasser eine zweite Fraktion ausfällen. Das 2-Methoxy-1-aminonaphthalinhydrochlorid ist bei 340° noch nicht geschmolzen. Ausbeute: 35 g = 86% d.Th.

Da das Produkt bei längerem Stehen durch Autoxydation schwarz wird, muß es entweder möglichst rasch weiterverwendet werden oder vor Gebrauch aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden.

1-(2-Methoxy-1-naphthyl)-3,5-diphenylformazan

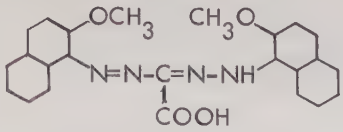



6,3 g (0,03 Mol) 2-Methoxy-1-naphthylaminhydrochlorid wurden in 200 ml Wasser und 5 ml konz. HCl mit einer Lösung von (0,03 Mol) 2,1 g $NaNO_2$ in 50 ml Wasser diazotiert. Daneben wurden (0,03 Mol) 6,0 g Benzaldehyd-phenylhydrazon in 100 ml Methanol zusammen mit 5 g NaOH gelöst. Sobald diese Lösung auf $0^{\circ}$ gebracht worden war, wurde die frische Diazoniumsalzlösung langsam unter Rühren hineingegossen. Sofort bildete sich ein violetter Niederschlag. Nachdem der letzte Rest Diazoniumlösung zugegeben worden war, wurde abfiltriert. Der Rückstand wurde mit viel Gemisch von Methanol-Wasser 1:1 gewaschen. Dann wurde er in Dioxan gelöst und mit Wasser versetzt, so daß 3 Teile Wasser auf 10 Teile Dioxan kamen. Nach einem Tag Stehens wurde abfiltriert und erneut in Dioxan aufgenommen. Nach Zugabe des gleichen Volumens Methanol und längerem Stehen im Eisschrank war die Substanz ausgefallen. Dieser wurde abfiltriert und weiter mit Dioxan-Methanol gereinigt. Das Filtrat wurde verworfen. Nachdem die Substanz auf Papier in Methanol-Dioxan 4:1 einheitlich gelaufen war, wurde der Schmelzpunkt genommen. Die Verbindung war ein blauschwarzes Pulver vom Smp. $180^{\circ}$-$181^{\circ}$. Sie war löslich in Pyridin, Dimethylformamid, Benzol, Chloroform und Dioxan mit rotvioletter Farbe und unlöslich in Methanol und Alkohol. In alkoholischer Alkali war sie mit violetter Farbe löslich, und in konz. $H_2SO_4$ löste sie sich blaugrün. Die Absorptionsmaxima lagen bei 334 nm und bei 562 nm, gemessen in Benzol.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{20}N_4O$ | 380,4 | ber. | 75,77 | 5,3 | 14,7 |
| | | | 75,5 | 5,56 | 14,6 |

1,5-Di-(2-Methoxy-1-naphthyl)-3-carboxyformazan.

(51)



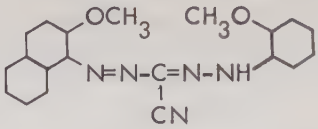

4,2 g (0,02 Mol) reines 1-Amino-2-methoxynathalinhydrochlorid wurden in 200 ml Wasser und 20 ml konz. HCl gelöst. Dann wurde gekühlt und mit 1,4 g (0,02 Mol) $NaNO_2$, in 20 ml Wasser gelöst, wie üblich diazotiert. Andererseits wurden (0,01 Mol) 0,9 g Cyanessigsäure in 50 ml Wasser und 150 ml Methanol zusammen mit 10 g KOH gelöst und auf 0° C gekühlt. Dazu wurde noch 10 g KOH in festem Zustand zugegeben, welches zunächst als Bodensatz ungelöst blieb. Dann wurde die Diazoniumsalzlösung langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot. Es fiel ein rötlich schwarzes Produkt aus. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch 5 Minuten weitergekühlt und dann mit verd. HCl neutralisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dioxan aufgelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser bei starker Kühlung wieder langsam ausgeschieden. Dies wurde mehrmals wiederholt bis eine Probe chromatografisch einheitlich erschien. Die Substanz bildete dann ein rötlich-schwarzes Pulver. Sie war bei 320° noch nicht geschmolzen. Sie war löslich in Pyridin, Dimethylformamid, Benzol, Dioxan und Eisessig mit roter Farbe. In konz. $H_2SO_4$ löste sie sich mit grüner Farbe. $\lambda_{max.}$ 506 nm (in Dimethylformamid).

Mit Kupferacetat gab dieses Formazan in Dimethylformamid einen blauen Komplex.

| | | | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{20}N_4O_4$ | (439,6) | ber. | 67,5 | 4,6 | 13,1 |
| | | | 67,5 | 4,55 | 12,9 |

1-(o-Methoxyphenyl)-5-(2-methoxy-1-naphthyl)-3-cyanoformazan.

(52)

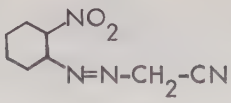


1,7 g (0,01 Mol o-Methoxyphenyl-azo-acetonitril wurden in 100 ml Methanol zusammen mit 6 g NaOH aufgelöst. Daneben wurden in 100 ml Wasser und 5 ml konz. HCl 2,1 g (0,01 Mol) 2-Methoxy-1-naphthylaminohydrochlorid mit einer Lösung von 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser diazotiert. Dann wurde die Diazoniumlösung unter Rühren und Kühlen bei $+5^0$ bis $+10^0$ zu der alkalischen Lösung zugegeben. Es entstand sofort ein dunkelroter Niederschlag. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch 5 Minuten gerührt und gekühlt und dann vorsichtig mit verd. HCl bei $+5^0$ neutralisiert. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol und Wasser im Gemisch 1:1 gewaschen und dann in Dioxan gelöst. Diese Lösung wurde filtriert und vorsichtig mit Alkohol-Wasser-Mischung 1:1 versetzt bis zur beginnenden Trübung. Beim Stehen im Eisschrank über Nacht schied sich der Farbstoff langsam wieder aus. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Dann lag eine Substanz vor, die bei 320 noch nicht geschmolzen war, und sich in Pyridin, Dimethylformamid und Dioxan mit rotvioletter Farbe löste und in alkoholischer Alkali mit blauvioletter Farbe. Schlecht löslich war sie in Methanol. Alkohol und Eisessig. In konz. $H_2SO_4$ zeigte sie grüne Halochromie. $\lambda_{max.}$ 414 nm; 549 nm. (in Dimethylformamid)

| | | | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{17}N_5O_2$ | (353,4) | ber. | 67,9 | 4,8 | 18,7 | 8,6 |
| | | | 67,5 | 4,7 | 19,0 | 8,8 |

Glyoxylsäurenitril-o-nitrophenylhydrazon (o-Nitrophenyl-azo-acetonitril)

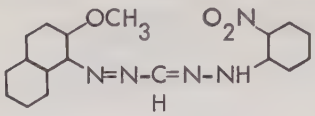
(53)




7 g (0,05 Mol) o-Nitranilin wurden in 100 ml 10%iger HCl aufgeschlämmt. Diese Mischung wurde auf 0° gekühlt und zur Diazotierung mit einer Lösung von 3,5 g (0,05 Mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser versetzt. Andererseits wurde eine Lösung von 4,3 g (0,05 Mol) Cyanessigsäure und 12 g NaOH in 100 ml Wasser bereitet. Diese Lösung wurde auf 0° gekühlt und die Diazoniumsalzlösung langsam unter Rühren und Kühlen dazugegeben. Nach kurzer Zeit fiel eine gelbrote Substanz aus. Diese wurde nach halbstündigem Stehen abfiltriert. Der gelbrote Niederschlag wurde in Dioxan-Methanol-Gemisch 1:1 gelöst und die Lösung filtriert. Der Rückstand wurde verworfen. Das Filtrat wurde mit Tierkohle versetzt und unter Schütteln leicht erwärmt (40°). Dann wurde filtriert und aus dem Filtrat mit verd. HCl gefällt. Die Fällung wurde abfiltriert, in heißem Methanol aufgenommen, in der Hitze mit Wasser versetzt, so daß auf 2 Teile Methanol 1 Teil Wasser kam, und stehen gelassen. Darauf kristallisierte die Substanz beim Abkühlen langsam aus. Sie bestand aus gelben Nadeln vom Smp. 140°-142°. Löslich war sie in Dioxan, Alkohol und Methanol sowie in wässriger NaOH mit orangeroter Farbe, und unlöslich in Wasser.

| | | | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_8H_6N_4O_2$ | (191,8) | ber. | 51,1 | 3,4 | 30,1 | 15,4 |
| | | | 51,4 | 3,3 | 29,8 | 15,7 |

1-(2-Methoxy-1-naphthyl)-5-(o-nitrophenyl)-formazylwasserstoff.




1,9 g (0,01 Mol) o-Nitrophenyl-azo-acetonitril wurden in 100 ml Alkohol und 2 g NaOH gelöst, was eine tiefrote Lösung gab. Andererseits wurden 2,1 g (0,01 Mol) (2-Methoxy-1-naphthyl-)aminohydrochlorid in 100 ml 1%iger HCl mit einer Lösung von 0,7 g (0,01 Mol) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser diazotiert. Die frische grüne Lösung wurde langsam unter Rühren in die auf 0° gekühlte alkalische Lösung gegeben. Die Kupplung trat sofort ein. Es entstand ein blauroter Niederschlag. Fünf Minuten, nachdem alles zugegeben war, wurde mit verd. HCl neutralisiert, und der Niederschlag abfiltriert. Er wurde ausgiebig mit Wasser gewaschen und in Benzol aufgenommen. Aus der benzolischen Lösung fiel der Farbstoff bei vorsichtiger Zugabe von Alkohol unter kräftigem Kühlen langsam wieder aus. Dies Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Das chromatografisch einheitliche Produkt bildete ein blaurotes Pulver vom Smp. 240-242°. Es war löslich in Dimethylformamid und Pyridin und den üblichen organischen Lösungsmitteln mit blauroter Farbe. $\lambda_{max.}$ 510 nm (in Dimethylformamid).

In konz. $N_2SO_4$ gab es intensive blaustichig grüne Halochromie.

| | | | %C | %H | %N | %O |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{15}N_5O_3$ | (351,5) | ber. | 62,0 | 4,3 | 20,0 | 13,7 |
| | | | 62,1 | 4,4 | 19,9 | 13,9 |

## Zusammenfassung

1.) Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit Versuchen zur Synthese von Diformazanen, die sich von Benzidin ableiten. Diese Versuche gestalteten sich außerordentlich schwierig. Immerhin gelang die Darstellung des 1,1'-Di-o-caroby-phenyl-5,5'-biphenylen-3,3'-diformazylwasserstoff und des 1,1'-Di-o-methoxy-phenyl-5,5'-biphenylen-3,3'-dicyano-diformazan. In mehreren Fällen wurde beobachtet, daß bei der Kupplung Stickstoffabspaltung eintrat, wobei an Stelle der erwarteten Diformazane arylierte Hydrazone entstanden.

2.) Ausgehend von diazotiertem 3-Aminopyren wurden erstmals Pyrenylformazane dargestellt. Während Formazane mit unsubstituierten Benzol- und Naphthalinringen als Endglied nur orange bis rot in Lösung sind, zeigen die Pyrenylformazane in Lösung sehr tiefe Farben. Es werden Farbtöne bis blau angetroffen.

3.) Die Versuche zur Synthese von Formazanen aus 2-Aminochrysen führten nicht zum Ziel. Bemerkenswerterweise wurden hier stets infolge von Stickstoffabspaltung nur Hydrazone erhalten, die durch den Chrysylrest aryliert waren.

4.) Ausgehend von diazotiertem 2-Methoxy-1-naththylamin gelang der Aufbau eines symmetrischen und dreier unsymmetrischer Formazane.

Literaturverzeichnis Seite


1.) E. Wedekind Ann. 295 329 (1897) 1

2.) H. Herzog Diss. Basel 1952 unverk. Fassung S. 1-30 10

3.) H. Herzog und R. Wizinger Helv. Chim. A. XXXIV. 120 (1951) 2

4.) W. Ried und Gieck Ang. Chem. 64 391 (1952) 28

5.) W. Ried und R. Hoffschmidt Ann. 581 16-54 (1953) 3

6.) H. Herzog Diss. Basel 1952 unverk. Fassung S. 50 2

7.) A.M. Rutenburg, A.M. Seligmann und R. Golfstein Cancer Res. 10 113 (1950) 3

8.) K.C. Tsou, Cheng und A.M. Seligmann J.A.C.S. 78 IV. 6139 (1956) 5

9.) W. Ried und W. Müller Ann. 611 105-107 (1958) 6

10.) H. Herzog Diss. Basel 1952 unverk. Fassung S. 63 9

11.) R. Wizinger Chimia 15 89 (1961) 12

12.) V.v.Richter und F. Schaub B. 17 1926 (1884) 13

13.) H. Herzog Diss. Basel 1952 unverk. Fassung S. 76 13

14.) C. Bülow und F. Schaub B. 41 2365 (1908) 18

15.) F.D. Chattaway und D.R. Ashworth J.C.S. Bd. I 475 (1933) 20

16.) W. Ried und K. Sommer Ann. 611 108 (1958) 29

17.) M. Busch, V. Achterfeld und H. Seufert J. pr. Chem. (1) 592 15 (1915) 31

18.) M. Busch und R.v. Beust B. 58 442 (1925) 32

19.) F. Krückeberg J. pr. Chem. 49 321 (1894) 36

20.) I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn B. 82 515 (1949) 43

21.) E. Fischer B. 9 887 (1876) 49

22.) E. Fischer B. 13 681 (1880) 51

23.) E. Fischer B. 35 2315 (1902) 51

24.) K. Göttgens Diss. Basel 1957 unverk. Fassung S. 127 52

25.) E. Wedekind B. 31 479 (1898) 60

26.) Fr. Fichter und E. Schiess B. 33 752 (1900) 60

27.) H. v. Pechmann B. 27 1679 (1894) 60

28.) M. Busch und H. Pfeiffer B. 52 1162 (1926) 60

| | Seite |
|---|---|
| 29.) H. Hauptmann und A.C. Mello de Perissé B. 89 1056 (1956) | 61 |
| 30.) C.H. Rodd "Chemistry of Carbon Compounds" Bd. III$^{A}$ S. 379 | 63 |
| 31.) E. Bamberger B. 27 158 (1894) | 66 |
| 32.) G.O. Schenk Ang. Chem. 64 111 (1952) | 67 |
| 33.) K. Göttgens Diss. Basel 1957 unverk. Fassung S. 171 | 71 |
| 34.) K. Göttgens Diss. Basel 1957 unverk. Fassung S. 162 | 71 |
| 35.) M. Ziegler Diss. Basel 195 unverk. Fassung S. 51 | 77 |

Curriculum vitae

Ich, Leopold Hubertus Joachim von Lamprecht, wurde 1936 am 15.7. geboren in Husum (Schleswig-Holstein) als Sohn des Landrats Friedrich Karl von Lamprecht und seiner Ehefrau Gerda von Lamprecht geb. von Weber-Rosenkrantz. Mit 6 Jahren besuchte ich die Volksschule in Itzehoe bis 1945. Im gleichen Jahre verzogen meine Eltern für 3 Jahre mit mir nach dem Gut Rosenkrantz bei Schinkel in Holstein. Nach 3 Monaten Privatunterricht besuchte ich nach Ablegen der Aufnahmeprüfung das Kieler Humanistische Gymnasium vom Sommer 1946 bis Ostern 1954. Inzwischen waren meine Eltern im Sommer 1948 nach Gut Rathmannsdorf gezogen, das bis heute mein Wohnsitz in Deutschland geblieben ist und wo meine Mutter noch heute lebt. 1954 wechselte ich die Schule und beendete meine Schulzeit mit Ablegen der Reifeprüfung am 6. März 1958 an dem Landschulheim Birklehof in Hinterzarten. Am 1. Mai 1958 begann ich an der Universität Basel das Studium der Chemie. Ich wählte die Diplomlaufbahn. Nach Ablegen der Vordiplomina am 20.4.1959 in Mathematik und Botanik und am 2.11.1960 in Physik und Mineralogie bestand ich am 20.12.1963 die Diplomprüfung. Vom 1.1.1964 bis zum Juni 1967 war ich mit einer Dissertation über einige Formazanfarbstoffe unter Anleitung Herrn Prof. Wizingers am Institut für Farbenchemie der Universität beschäftigt.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika in den Hauptfächern bei Prof. H. Erlenmeyer und Prof. S. Fallab anorganische Chemie bei Prof. H. Dahn, Prof. C. Grob, Prof. Ch. Tamm, Prof. T. Reichstein und Prof. M. Brenner, Prof. R. Wizinger und Prof. H. Balli Organische Chemie und Prof. W. Kuhn Physikalische Chemie; in den Nebenfächern bei Prof. P. Buchner Mathematik, bei Prof. P. Huber Physik, bei Prof. M. Geiger-Huber Botanik und bei Prof. E. Wenk Mineralogie.